

Darstellung, Struktur und physikalische Eigenschaften von Modell-
verbindungen für Polyurethane auf der Basis von Diphenylmethan-4,4'-
diisocyanat und n-Diolen

D I S S E R T A T I O N

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

bei den naturwissenschaftlichen Fachbereichen

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

(Fachbereich Chemie)

vorgelegt von

Gerhard R. Eiden

geb. in Trier

Mainz 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung, Struktur und physikalische Eigenschaften von Modell-
verbindungen für Polyurethane auf der Basis von Diphenylmethan-4,4'-
diisocyanat und n-Diolen

D I S S E R T A T I O N

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

bei den naturwissenschaftlichen Fachbereichen

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

(Fachbereich Chemie)

vorgelegt von

Gerhard R. Eiden

geb. in Trier

Mainz 1979



Dekan:

Prof. Dr. K. Beyermann

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. E. W. Fischer

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Inhaltsverzeichnis:

I.	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	- 1-
II.	<u>Darstellung der Polyurethan-Modellsubstanzen</u>	- 4-
1.	Darstellung und Aufarbeiten der Modellsubstanzen	- 7-
1.1	Reinigung der Ausgangssubstanzen	- 7-
1.2	Darstellung der Substanzreihe: N-MDI-N	- 10-
1.3	Darstellung der Substanzreihe: N'-MDI-N'	- 12-
1.4	Darstellung der Substanzreihe: MMI-N-MDI-N-MMI	- 13-
2.	Identifizierung der Modellverbindungen	- 15-
2.1	Elementaranalysen	- 15-
2.2	Molekulargewichtsbestimmung	- 16-
III.	<u>Messungen zur Struktur und zu physikalischen Eigenschaften der Modellsubstanzen, Vergleich mit den Urethan-Polymeren.</u>	- 18-
1.	Strukturuntersuchung der Modellsubstanzen	- 18-
1.1	Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von 4MDI4	- 18-
a)	Herstellung der Einkristalle von 4MDI4	- 18-
b)	Struktur und kristallographische Daten von 4MDI4	- 20-
1.2	Röntgenstreuung an Pulverpräparaten der Modellsubstanzen	- 29-
a)	Auswerteverfahren	- 29-
b)	Experimentelles	- 30-
c)	Ergebnisse	- 31-
1.3	Röntgenstreuung an Polyurethan (MDI4) _n	- 65-
2.	Thermodynamische und spektroskopische Untersuchungen	- 74-
2.1	Kalorimetrische Bestimmung der Schmelzwärmen und Temperaturen	- 74-
a)	Experimentelles	- 74-
b)	Auswerteverfahren	- 76-
c)	Ergebnisse	- 76-
2.2	Spektroskopische Messungen	- 84-
3.	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen	- 98-
IV.	<u>Diskussion</u>	-103-
V.	<u>Zusammenfassung</u>	-111-
VI.	<u>Literaturverzeichnis</u>	-114-

I. Einleitung

Polyurethane besitzen die charakteristische Gruppierung: $(-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-)$ und stehen in ihrer Konstitution, wie in ihren physikalischen Eigenschaften zwischen den Polyharnstoffen $(-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-)$ und den Polycarbonaten $(-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-)$. Große technische Bedeutung haben Urethan-Block-Copolymere gefunden, die aus harten und weichen Segmenten aufgebaut sind. Die weichen Segmente bestehen aus Polyäther oder Polyester, die je nach dem Anwendungszweck linear oder verzweigt sind, die Hartsegmente aus aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten und Diolen als sog. Kettenverlängerer (3,2).

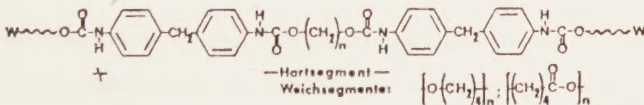


Abb.: I-1 Urethan-Block-Copolymer bestehend aus harten und weichen Segmenten. Als Beispiel ein Hartsegment auf der Basis von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und n -Diolen. Als Weichsegmente finden Polyester oder Polyäther Verwendung.

Die starken Nebenvalenzkräfte der Urethan-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hartsegmenten bestimmen in großem Maße die physikalischen Eigenschaften der Block-Copolymeren (6,7). Durch Variation der Art und des molaren Einsatzverhältnisses der Ausgangskomponenten können diese den gestellten Anforderungen angeglichen werden. Allerdings bewirken benachbarte Hartsegmente nur dann eine ausreichende physikalische Vernetzung, wenn viele derartige Wasserstoffbrücken gleichzeitig und kooperativ wirksam sind. Hierzu müssen die harten und weichen Segmente räumlich entmischt sein,

wobei der Entmischungsgrad von dem Affinitätsverhältnis der Hartsegmente zueinander bzw. zu den weichen Segmenten abhängt. So können beispielsweise auch Wasserstoffbrücken zu den Ketylgruppen der Polyester gebildet werden, wodurch die Festigkeit und der Erweichungspunkt der Proben erniedrigt werden.

Die Affinität der harten Segmenten zueinander wird, wie systematische Messungen gezeigt haben, von der Art des eingesetzten Kettenverlängerers beeinflusst.

Allerdings ist in vielen Fällen eine Interpretation von mechanischen oder röntgenographischen Untersuchungen dieser Block-Copolymerer dadurch erschwert, daß Eigenschaften der Hart und Weichsegmente überlagert sind und nicht getrennt betrachtet werden können.

Daher soll in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen werden, die physikalischen Eigenschaften und Struktur der Hartsegmente getrennt zu untersuchen. Wegen seiner technischen Bedeutung wurde das Hartsegment auf der Basis von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und n-Diolen ausgewählt.

Da es bisher nicht gelungen ist, von diesen Polymeren Einkristalle zur Strukturbestimmung zu züchten, sollten entsprechende, oligomere Modellsubstanzen hergestellt und vermessen werden:

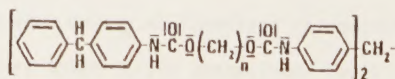


Abb.: I-2 *Oligomere Modellverbindungen für Hartsegmente auf der Basis von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und n-Diolen.*

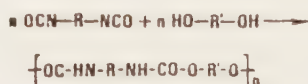
Es war zu erwarten, daß bei der Untersuchung von definierten Oligomeren Probleme der Uneinheitlichkeit von Polymerproben (Molekulargewicht, Neben-

reaktionen) und deren Einfluß auf die Meßgrößen umgangen werden können.

Abschließend sollte der Versuch unternommen werden, Ergebnisse der Modellverbindungen auf die entsprechenden Polymere zu übertragen, um so zu weiteren Erkenntnissen über die oben diskutierten Fragen zu gelangen.

II. Darstellung der Polyurethan-Modellsubstanzen

Die bereits durch Wurtz beschriebene Anlagerung eines Alkohols an ein Isocyanat wurde durch O. Bayer (1) auf bifunktionelle Substanzen ausgedehnt und nach gründlicher Durcharbeitung zur Herstellung neuartiger Werkstoffe angewandt:



Bald ergab sich die Frage nach der Struktur der durch Wasserstoffbrückenbindungen physikalisch vernetzten Molekülketten (2,3). Eine Fülle von Veröffentlichungen (4 bis 13) beschäftigte sich in der folgenden Zeit mit diesem Thema, wobei in der Regel polymere Urethane untersucht wurden. In vielen Fällen wird eine Aussage über deren Struktur und physikalischen Eigenschaften durch Probleme der Probencharakterisierung (wie Molekulargewichtsverteilung, Nebenreaktionen u.a.) erschwert.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen. Es wurden geeignete, niedermolekulare Modellsubstanzen synthetisiert, in der üblichen Weise identifiziert und auf ihre Struktur untersucht.

Die Abbildung II-1 zeigt ein Urethan aus n-Diolen (3) und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (2) (Handelsname Bayer AG: MDI), das als Hartsegment in Copolymeren eingesetzt wird und Ziel dieser Untersuchungen ist.

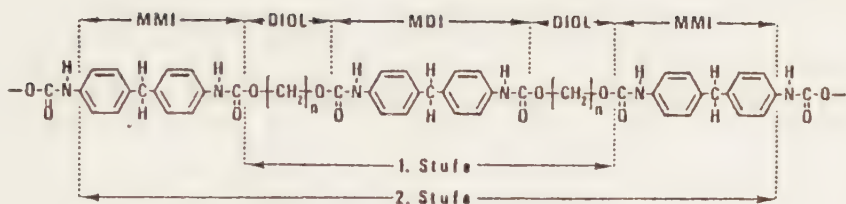
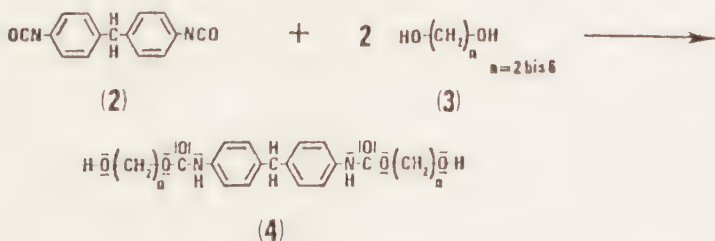


Abb.: II-1 Ausschnitt aus einem Polyurethan-Hartsegment auf der Basis von MDI (2) und Diolen (3). Zweistufige Synthese der Modellsubstanzen (6).

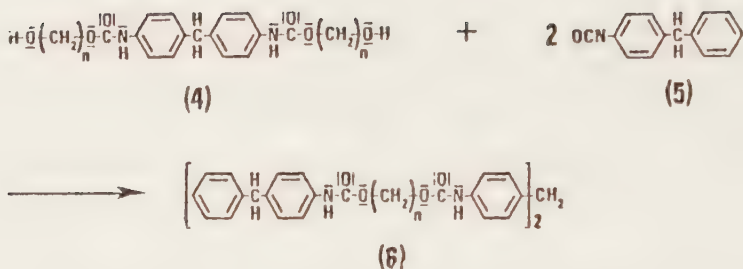
Die Modellsubstanzen wurden in einer stufenweise erfolgten Synthese hergestellt:

- in der ersten Stufe wurde MDI (2) in einem hundertfach molaren Überschuß an Diol gemäß:

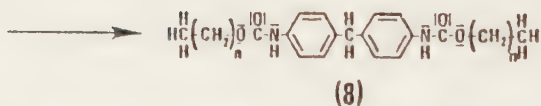


umgesetzt. Im folgenden soll die Abkürzung: N-MDI-N (wobei N die Anzahl der Methylengruppen im linearen Diol darstellt) für die Reaktionsprodukte (4) eingeführt werden.

- in der zweiten Reaktionsstufe wurden die Substanzen N-MDI-N (4) mit der jeweils doppelten Menge an Diphenylmethan-p-isocyanat (5) (MMI) umgesetzt:



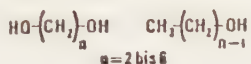
Die Reaktionsprodukte (4) zeigten in ihrer Struktur (Abschnitt III.1.1) und in ihren thermodynamischen Eigenschaften einen Einfluß der endständigen Hydroxylgruppen. Um diesen näher zu untersuchen, wurde zusätzlich MDI (2) mit einwertigen Alkoholen (7) von Äthanol bis Hexanol umgesetzt:



Die Unterschiede der Reihen mit und ohne endständige Hydroxylgruppen werden in den entsprechenden Abschnitten besprochen.

II.1.1.1. Reinigung der Ausgangssubstanzen

a) Aliphatische Alkohole und Diöle



Die Diöle bzw. Alkohole wurden über eine Füllkörperkolonne (Länge 1 m) mit Braunschweiger Wedeln rektifiziert. Mit einem Refraktometer wurden Destillationsproben auf ihren Brechungsindex mit Literaturwerten verglichen und entsprechend der Vorlauf verworfen.

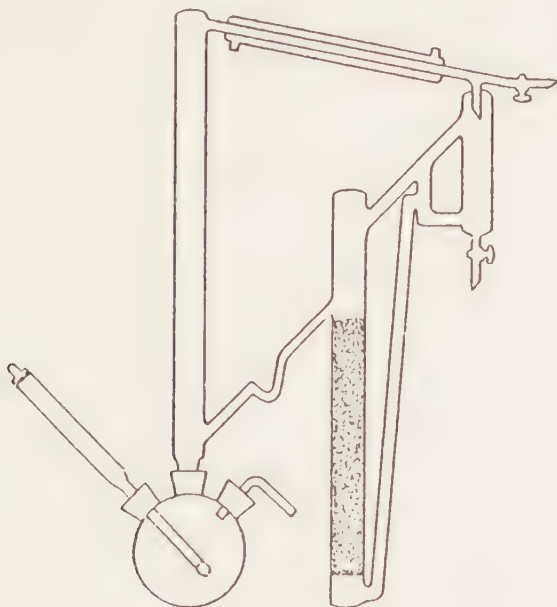


Abb.: II-2 *Umlaufapparatur zur Trocknung der eingesetzten Komponenten und Lösungsmittel.*

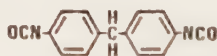
Die Diöle bzw. Alkohole wurden anschließend in einer Umlaufdestille (Abb.: II-2) mit Dichloräthan als Wasserschepper jeweils 6 Stunden über einem Molekularsieb mit 4 Å Porendurchmesser getrocknet.

Das Molekularsieb wurde zur Rückgewinnung anschließend von anhaftenden organischen Resten durch Spülen in Wasser gereinigt, dann im Muffelofen bei 600 °C während 6 Stunden unter Vakuum getrocknet und wieder aktiviert. Die Ausgangssubstanzen wurden in der Regel sofort umgesetzt, ansonsten unter Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

b) Lösungsmittel

Bei den verwendeten Lösungsmitteln wurde wie oben beschrieben verfahren. In einzelnen Fällen konnte nach Vorproben auf Wasserfreiheit auf eine weitere Trocknung verzichtet werden.

c) Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)



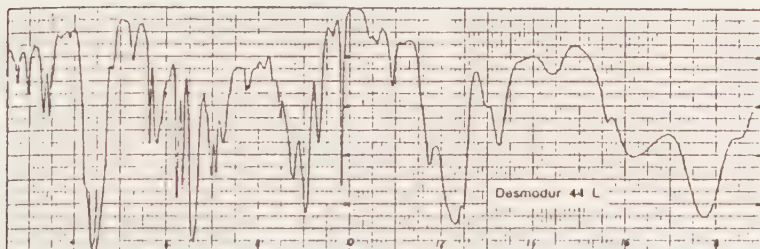
(MDI)

Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) wurde bei 107 °C und 1 mm Hg Vakuum über eine Destillationsbrücke destilliert. Unter trockenem Stickstoff wurde das noch flüssige, farblose MDI in der für die Reaktion benötigten Menge in wenig Dichloräthan gegossen. Der tiefgelbe Destillationsrückstand (ca. 30% der eingesetzten Menge) wurde verworfen. Die Farbe ist auf chlorhaltige Nebenprodukte zurückzuführen, die sich bei der Herstellung des MDI bilden.

Nach Herstellerangaben der Fa. Bayer enthält technisches MDI ca. 1% an

dem entsprechenden 2,4-Diisocyanat.

Da sich MDI sehr leicht mit Spuren von Feuchtigkeit zu dem entsprechenden para-substituierten Diamin umsetzt, empfiehlt es sich, das Isocyanat sofort zur Reaktion zu bringen. Anderenfalls kann die Reinheit infrarotspektroskopisch leicht durch das Auftreten von Aminbanden festgestellt werden, siehe dazu die folgende Abbildung II-3.

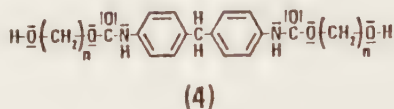


Hersteller: Bayer
Zusammensetzung: Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
Verwendung: zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren
Präparation: Schicht zwischen KBr-Scheiben
Decimalzahl: 1.71

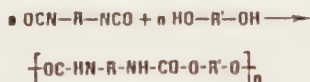
Manufacturer: Bayer
Composition: diphenylmethane-4,4'-diisocyanate
Use: for the production of polyurethane elastomers
Preparation: film between KBr discs
Decimal No.: 1.71

Abb.: II-3 Infrarotspektrum von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
aus: Hummel/Scholl Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse.

II.1.2. Darstellung der Substanzreihe: N-MDI-N



Bei der Reaktion zwischen einem Diisocyanat und einem Diol:



kommt es in der Regel zu einer Polymerisation. Um die Reaktion aber nur bis zu den gewünschten Oligomeren der Form:



erfolgen zu lassen, wurde die Diolkomponente in hundertfach molarem Überschuß vorgelegt, das Diisocyanat in geringen Portionen über eine lange Zeit zugetropft. Zusätzlich wurde auf ein Lösungsmittel verzichtet, so daß das Reaktionsprodukt sofort ausfiel und somit zusätzlich eine weitere Reaktion ausreichend erschwert wurde.

Reaktionsführung:

20 Mol des betreffenden Diols wurden in einem drei Liter Planschliffkolben unter trockenem Stickstoff (siehe Abbildung II-4) auf 70 °C Innentemperatur erwärmt. Über zwei Stunden wurden jeweils 0.25 Mol MDI in wenig Dichloräthan gelöst zugetropft. Die Menge des Katalysators (Diäthylzinn-dilaurat) betrug 0.1 ml. Mit dem ersten zugegebenen Tropfen fällt das weiße Additionsprodukt aus. Unter Stickstoff reagierte der Ansatz unter Rühren einen Tag bei Raumtemperatur nach.

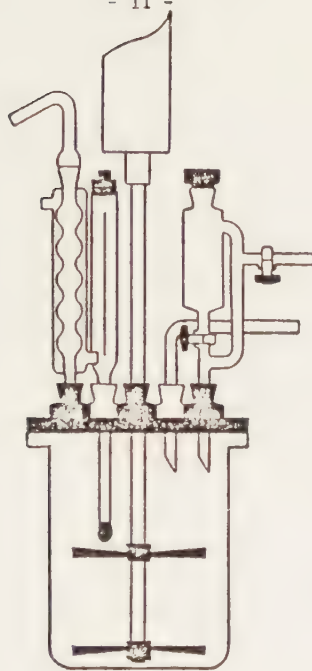


Abb.: II-4 *Reaktionsapparatur, in der alle Modellsubstanzen hergestellt wurden. Wichtig ist der vollständige Ausschluß von Feuchtigkeit.*

Diöle:			Diisocyanat:		Produkte:		
	(Kg)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(%)	
1.2 Xthandiol	1.242	20	60	0.25	80	85	2MDI2
1.3 Propandiol	1.530	20	60	0.25	87	87	3MDI3
1.4 Butandiol	1.800	20	50	0.20	62	72	4MDI4
1.5 Pentandiol	2.080	20	60	0.25	95	82	5MDI5
1.6 Hexandiol	2.360	20	60	0.25	120	86	6MDI6

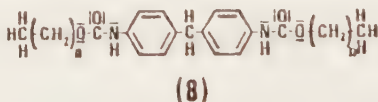
F 2092 eid

Tabelle II-1 *Einwaagen und Ausbeuten an N-MDI-N.*

Aufarbeiten der Reaktionsprodukte:

Das während der Reaktion bereits ausgefallene Urethan wurde abzentrifugiert; das überstehende Diol mit der etwa fünffachen Menge an Wasser versetzt und so weiteres Reaktionsprodukt ausgefällt. Das Wasser/Diol-Gemisch wurde im Vakuum eingeeengt und weitere Substanz abgetrennt. Die vereinigten Zentrifugate wurden in Methanol bei ca. 50 °C gelöst, von unlöslichen Bestandteilen getrennt und in Wasser ausgefällt. Nach einer weiteren Umkristallisation wurde über P₂O₅ im Exsikkator getrocknet.

II.1.3. Darstellung der Substanzreihe: N'-MDI-N'



Reaktionsführung:

Ein Liter des jeweiligen, einwertigen Alkohols (Äthanol bis Hexanol) wurde mit 0.1 ml Dibutylzinndilaurat in der oben beschriebenen Apparatur vorgelegt. Die Innentemperaturen lagen zwischen 70 und 100 °C, stiegen nach Einsetzen der Reaktion um ca. 2 °C an. Das in wenig Dichlorathan gelöste MDI (2) wurde über eine Stunde zugetropft, die Reaktionszeit betrug 6 Stunden.

Die Lösung wurde unter Abkühlen und unter Stickstoff über Nacht stehen gelassen. Nach Einengen des in großem Überschuß zugegebenen Alkohols fiel das weiße, körnige Reaktionsprodukt aus. Nach dem Abfiltrieren erfolgte mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Methanol. Die so gereinigten Urethane bilden Nadeln bis kristalline Körner. Noch anhaf-

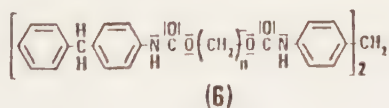
tendes Methanol wurde mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, dann längere Zeit im Vakuum getrocknet.

<u>Alkohole:</u>		<u>Diisocyanat:</u>		<u>Produkte:</u>	
	(l)	(g)	(mol)	(g)	(%)
Äthanol	1	25	0.1	2' MDI2'	29 85
Propanol	1	25	0.1	3' MDI3'	27 72
Butanol	1	25	0.1	4' MDI4'	31 78
Pentanol	1	25	0.1	5' MDI5'	29 68
Hexanol	1	25	0.1	6' MDI6'	30 65

F 2111eid

Tabelle II-2 Einwaagen und Ausbeuten an N'-MDI-N'.

II.1.4. Darstellung der Substanzreihe: MMI-N-MDI-N-MMI



Reinigung der Ausgangssubstanzen:

Toluol als Lösungsmittel wurde über eine Füllkörperkolonne bei 110 °C rektifiziert. Nach entsprechenden Vorversuchen auf Wasserfreiheit wurde auf eine weitere Trocknung verzichtet.

Diphenylmethan-4-isocyanat (MMI)⁺ wurde ohne weiteres Aufarbeiten eingesetzt.

Die unter II.1.2. beschriebenen Urethane N-MDI-N wurden nach einer genauen Identifizierung noch einmal vorgetrocknet.

Reaktionskomponenten:						Produkte:		
	(g)	(mol)		(g)	(mol)		(g)	(%)
2MDI2	15.0	0.04	MMI	20.9	0.1	MMI2MDI2MMI	29	91
3MDI3	16.1	0.04	MMI	20.9	0.1	MMI3MDI3MMI	30	91
4MDI4	17.2	0.04	MMI	20.9	0.1	MMI4MDI4MMI	29	86
5MDI5	18.3	0.04	MMI	20.9	0.1	MMI5MDI5MMI	32	91
6MDI	19.5	0.04	MMI	20.9	0.1	MMI6MDI6MMI	33	92

F 2093 eid

Tabelle II-3 *Einwaagen und Ausbeuten an MMI-N-MDI-N-MMI.*

Reaktionsführung:

Die Urethane N-MDI-N (4) (mit N von 2 bis 6) wurden in der bereits beschriebenen Apparatur mit 0.1 ml Zinnbutyldilaurat als Katalysator in 2 Liter Toluol vorgelegt, auf 80 °C Reaktionstemperatur gebracht. Das Diphenylmethan-4-isocyanat wurde unter Stickstoff über eine halbe Stunde langsam zugetropft. Die Nachreaktionszeit betrug unter langsamem Abkühlen einen Tag. Die Reaktionsprodukte MMI-N-MDI-N-MMI fielen weiß und körnig aus. Nach Abfiltrieren wurde mehrmals zum Abtrennen des noch anhaftenden Toluols in Äther gekocht, anschließend getrocknet. Das Toluol wurde eingengt und weiter ausfallende Substanz aufgearbeitet.

[†]Ich danke an dieser Stelle besonders Herrn Dr. Goyert von der Fa. Bayer AG in Leverkusen für die Herstellung dieser Substanz.

II.2. Identifizierung der PU-Modellssubstanzen

II.2.1. Elementaranalysen

		(MG)		C	H	N
2MDI2	$C_{19}H_{22}N_2O_6$	(374.2)	ber.	60.93	5.93	7.49
			gem.	59.23	5.93	7.56
3MDI3	$C_{21}H_{26}N_2O_6$	(402.2)	ber.	62.65	6.52	6.96
			gem.	61.42	6.70	6.84
4MDI4	$C_{23}H_{30}N_2O_6$	(430.3)	ber.	64.15	7.03	6.51
			gem.	64.20	7.07	6.35
5MDI5	$C_{25}H_{34}N_2O_6$	(458.3)	ber.	65.46	7.48	6.11
			gem.	65.36	7.58	5.98
6MDI6	$C_{27}H_{38}N_2O_6$	(486.3)	ber.	66.62	7.88	5.76
			gem.	66.44	7.95	5.43
2'MDI2'	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	(342.2)	ber.	66.63	6.48	8.19
			gem.	65.84	6.24	8.02
3'MDI3'	$C_{21}H_{26}N_2O_4$	(370.2)	ber.	68.07	7.08	7.57
			gem.	67.91	7.17	7.59
4'MDI4'	$C_{23}H_{30}N_2O_4$	(398.3)	ber.	69.30	7.59	7.03
			gem.	69.01	7.18	7.11
5'MDI5'	$C_{25}H_{34}N_2O_4$	(426.3)	ber.	70.38	8.04	6.57
			gem.	69.92	8.09	6.63
6'MDI6'	$C_{27}H_{38}N_2O_4$	(454.3)	ber.	71.32	8.43	6.17
			gem.	70.81	7.81	6.02
MMI2MDI2MMI	$C_{47}H_{44}N_4O_8$	(792.4)	ber.	71.18	5.60	7.07
			gem.	70.79	5.76	6.97
MMI3MDI3MMI	$C_{49}H_{48}N_4O_8$	(820.4)	ber.	71.67	5.90	6.83
			gem.	70.55	5.90	6.92
MMI4MDI4MMI	$C_{51}H_{52}N_4O_8$	(848.5)	ber.	72.13	6.18	6.60
			gem.	71.76	6.32	6.81
MMI5MDI5MMI	$C_{53}H_{56}N_4O_8$	(876.5)	ber.	72.56	6.44	6.39
			gem.	72.22	6.64	6.44
MMI6MDI6MMI	$C_{55}H_{60}N_4O_8$	(904.5)	ber.	72.97	6.69	6.19
			gem.	72.25	6.83	6.27

II.2.2. Molekulargewichtsbestimmung

Zur weiteren Identifizierung der hergestellten Substanzen wurden die Molekulargewichte durch Massenspektrometrie bestimmt. Da die vorliegenden Urethane nur schwer zu verflüchtigen und thermisch instabil sind, brachten Elektronenstoß-Massenspektren (EI-MS) nur bis zu einem Molekulargewicht von ca. 400 den gewünschten Molekülpeak.

Eine wesentlich geeignetere Methode stellt die Felddesorptions-Massenspektroskopie (FD-MS) dar, bei der die zu untersuchende Substanz nicht über die Gasphase in die Ionisierungszone zugeführt wird. Die Probe wird in der Regel statt dessen auf einen Wolfram-Drahtemitter aufgebracht, der zur Erhöhung der Feldstärke von feinen, buschelartigen Kohlenstoffnadelchen umgeben ist. Die Ionisation erfolgt überwiegend durch das hohe elektrische Feld an dieser Oberfläche, daneben aber auch durch feldinduzierte Oberflächenreaktionen wie die Anlagerung von Kationen. So liefern Protonierungsreaktionen:



einen um eine Einheit höheren Molekülpeak.

Die Abbildung II-5 zeigt das fragmentreiche EI-Massenspektrum von 4MDI4 mit dem kleinen Molekülpeak. Dieser ist bei einem FD-Massenspektrum deutlich ausgeprägt, wie in der Abbildung II-6 am Beispiel des MMI4MDI4MMI gezeigt werden soll. Das Molekül zerbricht im Massenspektrometer in zwei Stücke, im Gegensatz zu den weiteren Fragmentierungen im oberen Spektrum. Deutlich zu erkennen sind weiterhin die durch eine Protonierungsreaktion um eine Masseneinheit größeren Peaks.

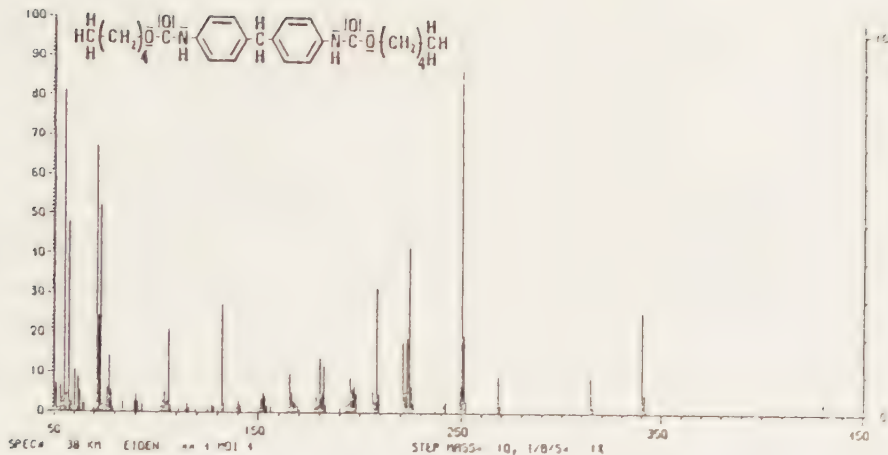


Abb.: II-5 EI-Massenspektrum der Verbindung 4MDI4

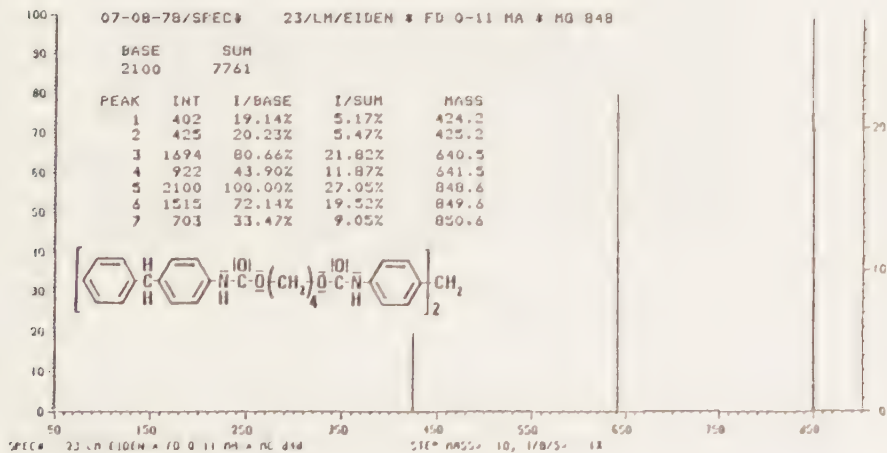


Abb.: II-6 FD-Massenspektrum der Verbindung MMI-4-MDI-4-MMI

III. Messungen zur Struktur und zu physikalischen Eigenschaften der Modellsubstanzen. Vergleich mit den Urethan-Polymeren

Die Strukturbestimmung eines Molekülgitters erfolgt in der Regel an Einkristallen mit einem der gebräuchlichen Goniometerverfahren (wie Weissenberg Drehkristall oder Vierkreisdiffraktometer u.a.). Im Falle der PU-Modellsubstanzen konnten allerdings nur von einer Verbindung Einkristalle gezüchtet und vermessen werden (III.1.1.). Bei allen anderen Substanzen wurden Kristallpulver-Aufnahmen mit weiteren Zusatzannahmen zur Strukturbestimmung herangezogen (III.1.2.)

1. Strukturuntersuchung der Modellsubstanzen

1.1 Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von 4MDI4

a) Herstellung der Einkristalle von 4MDI4

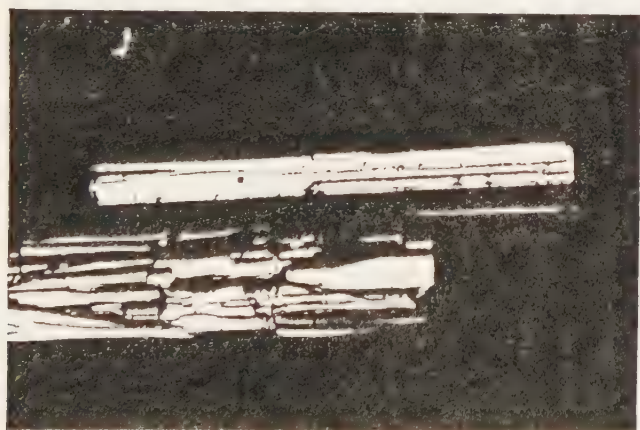
Das Additionsprodukt aus zwei Molekülen Butandiol und einem Molekül Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat 4MDI4 bildet ein feines, kristallines Pulver.

Zur Röntgenstrukturanalyse werden aber bezüglich eines Röntgenstrahles genügend große Einkristalle benötigt. Zu deren Herstellung bieten sich zwei Verfahren an:

- die Kristallisation aus der Schmelze,
- die Lösungskristallisation.

Das erste führte nicht zum Erfolg, da das noch reaktive Urethan in der Schmelze selbst unter Vakuum reagierte und ein duktiles Produkt ergab, dessen physikalische Eigenschaften sich änderten.

Um aus Lösung zu kristallisieren, wurden ca. 10 gr. 4MDI4 bei 60°C in Athanol gelöst und soviel dest. Wasser zugegeben, daß die Lösung nach Erreichen der eingestellten Temperatur gerade noch klar blieb. Über ein Temperaturprogramm wurde die gesättigte Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0.1°C/h abgekühlt. Die zuerst körnig ausgefallene Substanz wurde abgesaugt und erneut wie oben beschrieben behandelt. Nach dem vierten Durchlauf kristallisierte das 4MDI4 in Form von langen (ca. 4 mm) Nadel aus. In einzelnen Fällen waren die Nadeln nicht massiv, sondern zeigten einen rechteckigen Kanal im Inneren, wie Dünnschnitte zeigten.



1 mm

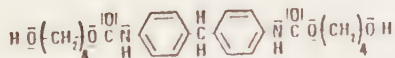


Abb.: III-1 Einkristall aus 4MDI4 im polarisierten Licht

b) Struktur und kristallographische Daten
von 4MDI4

Die Strukturanalyse kann nun mit einem der üblichen Goniometerverfahren durchgeführt werden. Die von dem Zeit und Arbeitsaufwand her gesehen günstigste Methode stellt das automatische Vierkreisdiffraktometer dar. Da dieses nicht zur Verfügung stand, führte die Fa. BAYER (Dr. Born) in Leverkusen freundlicherweise die Messungen und Auswertungen durch, die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (III.1) zusammengestellt:

Summenformel:	$C_{23}H_{30}N_2O_6$
Kristallsystem:	rhombisch
Raumgruppe:	$P2_12_12$
Gitterkonstanten:	$a = 16.5017 \pm 0.0012 \text{ \AA}$ $b = 13.9748 \pm 0.0007 \text{ \AA}$ $c = 4.7777 \pm 0.0002 \text{ \AA}$
Zellvolumen:	$V = 1101.78 \pm 0.11 \text{ \AA}^3$
Anz. der Moleküle in der Zelle:	2
röntgenogr. Dichte:	$\rho = 1.297 \text{ g/cm}^3$
gemessene Dichte:	$\rho = 1.297 \text{ g/cm}^3$
Absorptionsfaktor μ :	$1.01 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$

Tabelle III-1 *Elementarzellenparameter der Verbindung 4MDI4*

Die des weiteren berechneten Lagekoordinaten einer Molekülhälfte sind in der folgenden Liste aufgestellt. Die zweite Molekülhälfte und das weitere Molekül in der Elementarzelle lassen sich mit den angegebenen Symmetrieeigenschaften der Zelle erzeugen.

Atom:	X	Y	Z
O 1	0.275962	0.780402	1.135674
O 2	0.362504	0.880699	0.918170
O 3	0.676550	0.879313	0.948292
N 1	0.271725	0.943357	1.202732
C 1	0.074921	0.983115	1.751339
C 2	0.110487	1.058111	1.609159
C 3	0.175793	1.043943	1.431358
C 4	0.206440	0.953639	1.388781
C 5	0.172619	0.877946	1.536374
C 6	0.107942	0.893924	1.709719
C 7	0.000000	1.000000	1.930427
C 8	0.300224	0.861378	1.089065
C 9	0.394816	0.800684	0.762152
C 10	0.473206	0.832756	0.635737
C 11	0.538178	0.851010	0.847060
C 12	0.619040	0.879551	0.720742
H 1	0.705178	0.826795	0.975396
H 2	0.291393	1.001049	1.124159
H 3	0.088976	1.120865	1.638499
H 4	0.198778	1.099025	1.332948
H 5	0.199139	0.812713	1.554898
H 6	0.090787	0.839755	1.830532
H 7	0.006743	1.059888	2.070061
H 8	0.345724	0.773085	0.595401
H 9	0.399108	0.744524	0.909592
H 10	0.473518	0.911235	0.540150
H 11	0.499535	0.783169	0.469140
H 12	0.534851	0.792331	0.945705
H 13	0.530179	0.911321	1.007962
H 14	0.643177	0.834715	0.500423
H 15	0.617150	0.949023	0.591576

Tabelle III-2 Lagekoordinaten einer Molekülhälfte von IMP4 bezogen auf die Elementarzelle. Zur Nummerierung der Atome sei auf die Abb. III-2 verwiesen.

Die räumliche Darstellung eines Moleküls 4MDI4 mit den Atombezeichnungen entsprechend der Tabelle III 2 zeigt die Abbildung III-2:

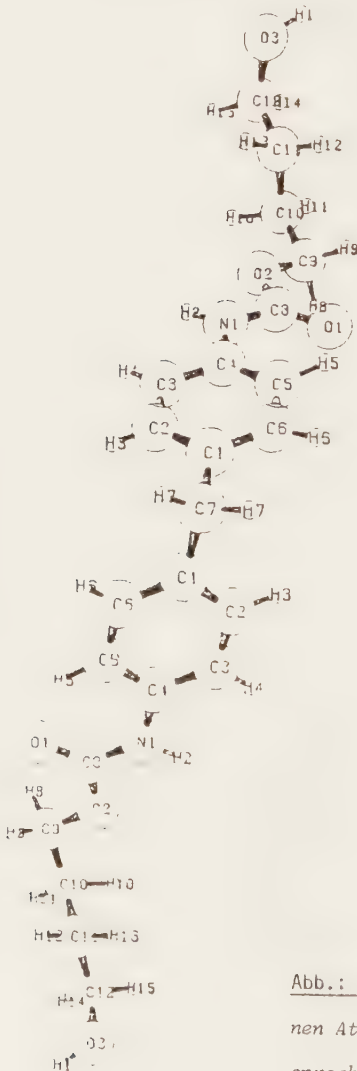


Abb.: III-2 Bezeichnung der einzelnen Atome eines Moleküls 4MDI4 entsprechend der Tabelle III-2



Abb.: III-5

Ein Molekül 4MDI4 in Blick-
richtung der b-Achse.

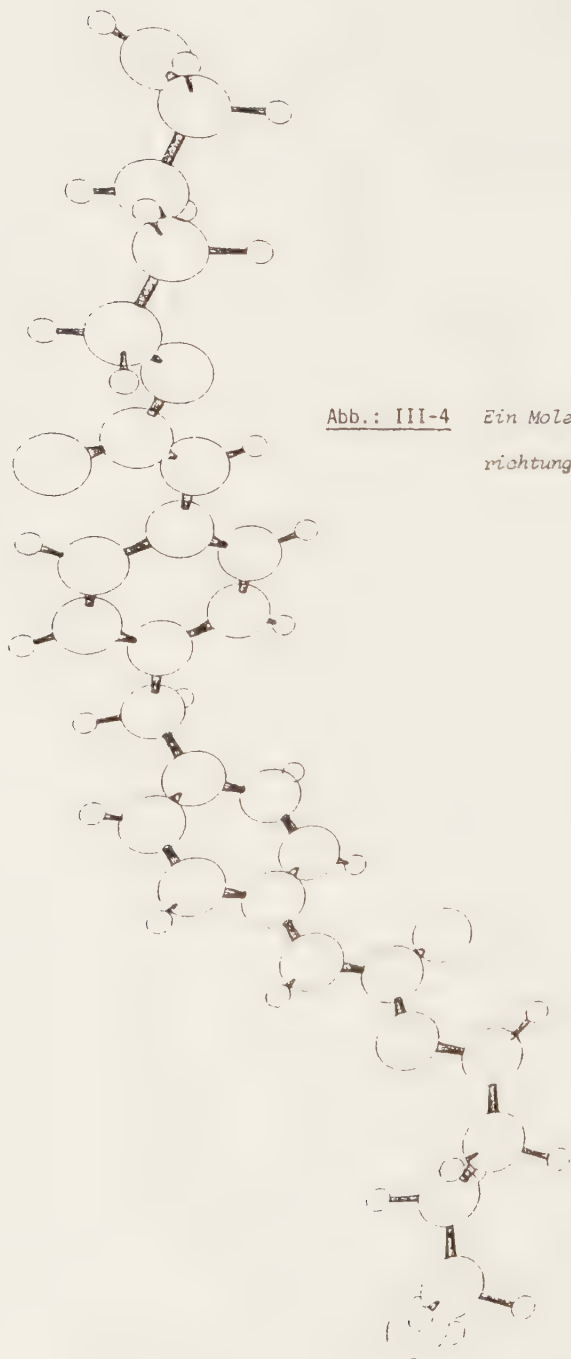


Abb.: III-4 Ein Molekül 4MDI4 in Blick-
richtung der c-Achse.

Aus den Lagekoordinaten der Atome (Tabelle III.2) wurden die folgenden Atomabstände und Bindungswinkel mit dem Programm SADIAN und die Zeichnung der Moleküle mit dem Programm OR TEP des Institutes für Kristallographie der Universität Mainz berechnet und geplottet.

F 2097 eid

Bindungsabstände zwischen den Atomen:		(Å)
C 7	C 1	1.522
C 1	C 2	1.380
C 2	C 3	1.386
C 3	C 4	1.375
C 4	C 5	1.388
C 5	C 6	1.369
C 6	C 1	1.375
C 4	N 1	1.404
N 1	C 8	1.352
C 8	O 1	1.221
C 8	O 2	1.340
O 2	C 9	1.446
C 9	C 10	1.496
C 10	C 11	1.494
C 11	C 12	1.519
C 12	O 3	1.443
N 1	H 2	0.947
O 3	H 1	0.882

Tabelle III-3 Intramolekulare Bindungsabstände

F 2096 eid

Bindungsabstände mit Wasserstoffatomen		(Å)
C 2	H 3	0.956
C 3	H 4	0.978
C 5	H 5	1.015
C 6	H 6	0.993
N 1	H 2	0.947
C 9	H 8	1.200
C 9	H 9	1.057
C 10	H 10	1.188
C 10	H 11	1.141
C 11	H 12	0.947
C 11	H 13	1.148
C 12	H 14	1.288
C 12	H 15	1.151
O 3	H 1	0.882

Tabelle III-4 Intramolekulare Bindungsabstände mit Wasserstoff-Atomen

F 2095 eid

Heteromolekulare Atomabstände zwischen den Atomen:			(Å)
O' 1	O 3		2.78
O' 1	C 12		3.49
O' 2	O 3		3.43
O' 2	C 12		3.49
O' 3	N 1		2.89
C' 5	C 8		3.39
O' 1	H 1		1.97
O' 3	H 2		1.95

Tabelle III-5 Heteromolekulare
Atomabstände

F 2098 eid

Bindungswinkel zwischen den Atomen:				(Grad)
C 1	C 7	C 1		111.6
C 7	C 1	C 6		123.0
C 1	C 6	C 5		123.0
C 6	C 5	C 4		119.8
C 1	C 2	C 3		121.6
C 2	C 3	C 4		120.6
C 5	C 4	N 1		123.6
C 3	C 4	N 1		118.1
C 4	N 1	C 8		127.5
N 1	C 8	O 1		126.8
N 1	C 8	O 2		110.0
C 8	O 2	C 9		116.2
O 1	C 8	O 2		123.4
O 2	C 9	C 10		107.2
C 9	C 10	C 11		113.5
C 10	C 11	C 12		114.1
C 11	C 12	O 3		106.2

Tabelle III-6 Bindungswinkel

Abbildung III-3 zeigt die Elementarzelle als Projektion auf die
a-b Ebene des Kristalls.

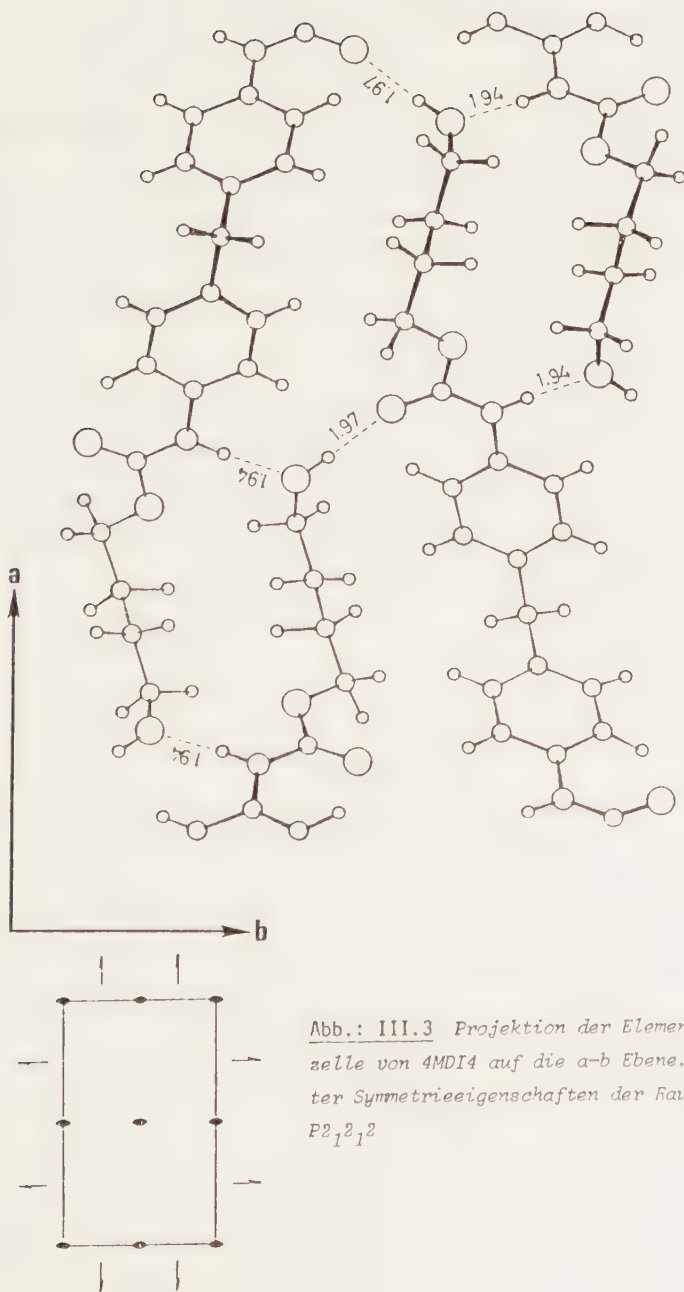


Abb.: III.3 Projektion der Elementarzelle von 4MDI4 auf die a-b Ebene. Dargestellte Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe $P2_12_12$

Ein Vergleich der Abbildung III.3 oben mit dem Symmetriegerüst der Raumgruppe $P2_12_12$ (Abb. unten, aus: Tables for X-ray Crystallography) zeigt die Lagen der zweizähligen Schraub- und Drehachsen.

Überraschend war der Umstand, daß an einer Wasserstoffbrückenbindung drei Moleküle beteiligt sind:

endständige OH-Gruppen schieben sich zwischen die CO und NH-Gruppen benachbarter Moleküle. Damit sich diese wahrscheinlich energetisch begünstigte Anordnung einstellen kann, befindet sich eine der vier Methylengruppen in der gauche-Stellung.

Die Abbildungen III.4 (in Blickrichtung der c-Achse) und III.5 (in Blickrichtung der b-Achse) zeigen, daß die vier Methylengruppen mit endständiger HO-Gruppe eine Ebene bilden, ebenso wie die Urethangruppierung.

Diese ist aus sterischen Gründen in einem Winkel von 13.6° gegen den benachbarten Phenylring verdreht.

1.2 Röntgenstreuung an Pulverpräparaten der Modellsubstanzen

Von den übrigen Verbindungen konnten keine Einkristalle gezüchtet werden, so daß nur Streukurven von Kristallpulveraufnahmen ausgewertet werden konnten. Es wurde versucht, durch die Kenntnis der Konformation der Substanzen und über die bekannte Struktur des 4MDI4 (Analogieschlüsse) deren Elementarzellenparameter und Atomkoordinaten zu bestimmen.

a) Auswerteverfahren

Bei den folgenden Untersuchungen wurden die Streuintensitäten auf photographischem Wege registriert. Mit der bekannten Bragg'schen Beziehung wurden aus der Winkellage der Interferenzen die Netzebenenabstände berechnet, wobei gleichzeitig registriertes Quarzpulver als Eichsubstanz diente.

Für die gemessenen Reflexintensitäten gilt folgende Proportionalität:

$$J_{hkl} \sim J_0 \cdot L \cdot P \cdot G \cdot D \cdot |F_{hkl}|^2$$

J_{hkl} : gemessene Intensität

J_0 : Primärstrahlintensität

L, P : Lorentz bzw. Polarisationsfaktor

G : Geometriefaktor

D : Debye-Waller-Temperaturfaktor

$|F|^2$: Strukturfaktor, enthält alle Informationen
über die Kristallstruktur

wie aus der vorstehenden Beziehung zu ersehen ist, besteht ein grundlegendes Problem der Strukturbestimmung darin, daß über die Streuintensitäten nur die Betragsquadrate der Strukturfaktoren berechnet werden können, somit fehlt die Phasenbeziehung der interferierenden Streuzentren. Durch ein "trial and error" Verfahren mit einer Strukturannahme, die weiter rechnerisch verfeinert wird, kann dieses Phasenproblem umgangen werden.

Um die gemessenen Reflexintensitäten vergleichen zu können, wurden sie mit den folgenden Lorentz-Polarisationsfaktoren korrigiert:

$$LPG = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad \text{bei Debye-Scherrer-Geometrie}$$

$$LPG = \frac{(1 + \cos^2(2\theta)) \cdot \cos(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad \text{bei Flachkammer-Geometrie}$$

Der intensitätsstärkste Reflex wurde gleich hundert gesetzt und alle anderen darauf normiert.

b) Experimentelles

Alle Röntgenaufnahmen wurden mit gefilterter Cu-K α Strahlung aufgenommen. Die Pulveraufnahmen wurden mit einer konventionellen Debye-Scherrer-Kamera ($\varnothing = 114.6$ mm) durchgeführt. Die Belichtungszeiten betrugen in der Regel vier Stunden.

Netzebenenabstände größer als 10 Å wurden mit einer evakuierbaren Kleinwinkelkamera nach Kiessig vermessen, die eine Auflösung von bis zu 350 Å gestattet. Die Belichtungszeiten bei 40 cm Filmabstand betrugen bis zu 200 Stunden.

Die Intensität und Lage der Reflexe wurden auf einem Mikrodensitometer 3 CS der Fa. Joyce-Loebl bestimmt, in Vorversuchen wurde die richtige Belichtungszeit ermittelt.

Als Ergänzung zu den Kiessig-Aufnahmen wurden Kleinwinkelmessungen mit einem ortsempfindlichen Zählrohr durchgeführt, bei dem die Streukurve direkt digitalisiert ausgegeben wird. Die Meßzeiten betrugen hier etwa zehn Minuten.

c) Ergebnisse

Aus den Atomkoordinaten und Symmetrieeigenschaften der Substanz 4MD14 (siehe III.1.1.) wurde die für ein Pulverpräparat zu erwartende Streukurve zurückgerechnet und mit den eigenen Messungen verglichen. Die folgende Tabelle stellt die beobachteten und berechneten Netzebenenabstände mit der entsprechenden Indizierung gegenüber.

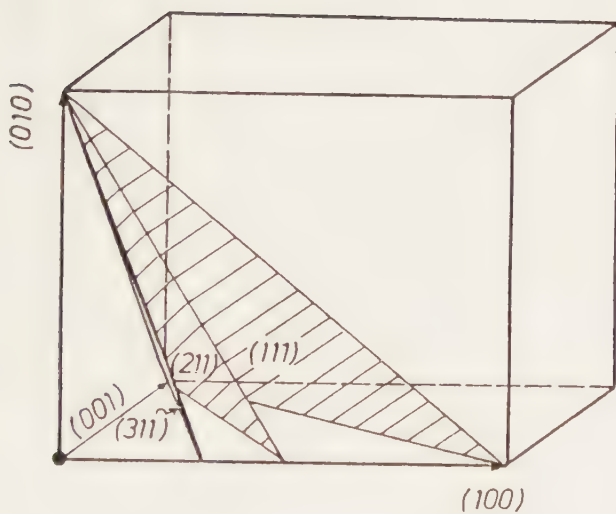
$d_{\text{beob.}}$	Theta	$J_{\text{Korr.}}$	$d_{\text{ber.}}$	H K L
(Å)	(grd)	rel.	(Å)	
10.67	4.14	1	10.67	1 1 0
8.21	5.39	6	8.21	2 0 0
6.95	6.37	3	6.95	0 2 0
6.37	6.95	12	6.40	1 2 0
5.29	8.38	1	5.30	2 2 0
4.77	9.30	1	4.77	0 0 1
4.47	9.93	65	4.46	1 3 0
4.31	10.30	22	4.35	1 1 1
			4.30	3 2 0
4.17	10.65	5	4.12	2 0 1
			4.11	4 0 0
3.95	11.25	54	3.93	0 2 1
			3.95	2 1 1
			3.94	4 1 0
3.61	12.33	19	3.55	2 2 1
			3.60	3 0 1
			3.54	3 3 0
			3.53	4 2 0
3.49	12.76	100	3.48	3 1 1
			3.48	0 4 0
			3.40	1 4 0
3.25	13.72	19	3.32	0 3 1
			3.26	1 3 1

F2077eid

			3.20	2 4 0
			3.20	5 1 0
			3.28	5 0 0
			3.19	3 2 1
3.04	14.69	33	3.04	4 1 1
			3.07	4 3 0
			2.97	5 2 0
			3.08	2 3 1
2.81	15.92	5	2.81	0 4 1
			2.82	4 2 1
			2.84	3 3 1
			2.77	1 4 1
			2.78	0 5 0
			2.74	1 5 0
2.66	16.85	19	2.66	2 4 1
			2.63	2 5 0
			2.65	4 4 0
			2.68	5 3 0
			2.66	5 1 1
			2.70	5 0 1
2.52	17.81	8	2.50	3 4 1
			2.48	3 5 0
			2.58	4 3 1
			2.52	5 2 1
2.31	19.49	13	2.32	4 4 1
			2.39	0 0 2
			2.35	0 1 2
			2.36	1 0 2
			2.33	1 1 2
			2.38	1 5 1
			2.29	2 0 2
			2.31	2 5 1
			2.30	4 5 0
			2.32	4 4 1
			2.34	5 3 1
2.24	20.13	3	2.23	1 2 2
			2.26	2 1 2
			2.26	0 2 2
2.16	20.91	4	2.18	2 2 2
			2.16	3 1 2
			2.19	3 0 2
2.10	21.54	4	2.10	3 2 2
			2.12	0 3 2
			2.10	1 3 2

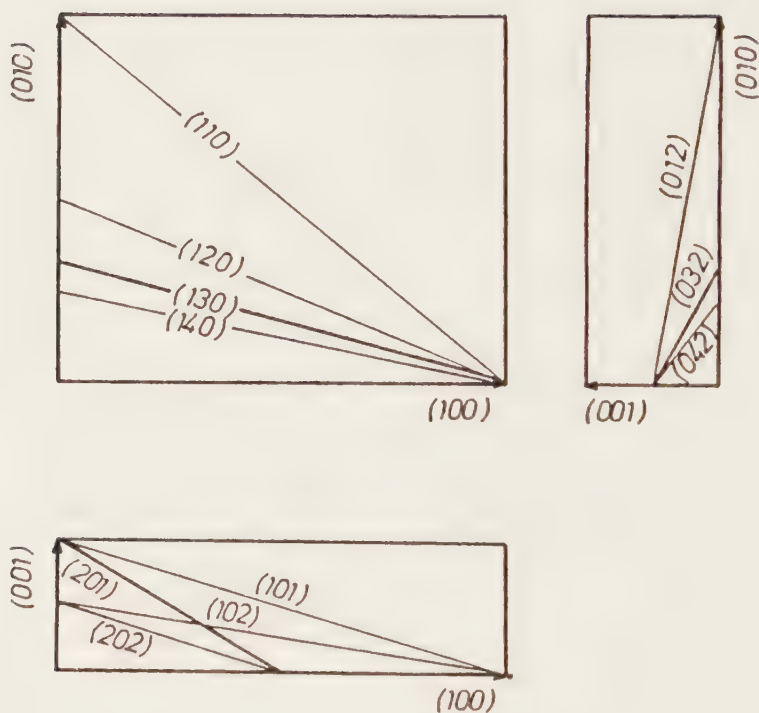
Tabelle III-7 *Berechnete und gemessene Netzebenenabstände der Verbindung 4MDI4*

Ordnet man die indizierten Reflexe nach Netzebenen-zonen, so zeigen Gruppen, bei denen zwei der Miller'schen Indizes konstant gehalten werden, ein Intensitätsmaximum. So sind in der Abbildung III-6 z.B. (H11)-Netzebenen mit dem Maximum in (311) und weitere Gruppen von Zonen in Abbildung III-7 räumlich dargestellt.



F 2087 eid

Abbildung III-6 Netzebenenzonen $(h11)$ der Verbindung 4MDI4 mit
von (111) nach (311) steigender Intensität.



F 2088 eid

Abbildung: III-7 Netzebenenzone(n) $(1k0)$, $(0k2)$ und $(20l)$ bzw. $(10l)$
der Verbindung 4MDI4

Ein Vergleich der obigen Abbildungen mit den folgenden drei Seitenansichten der Elementarzelle der Verbindung 4MDI4 zeigt, daß diese intensitätsstarken Reflexe auf Ebenen der größten Massebelegung liegen.

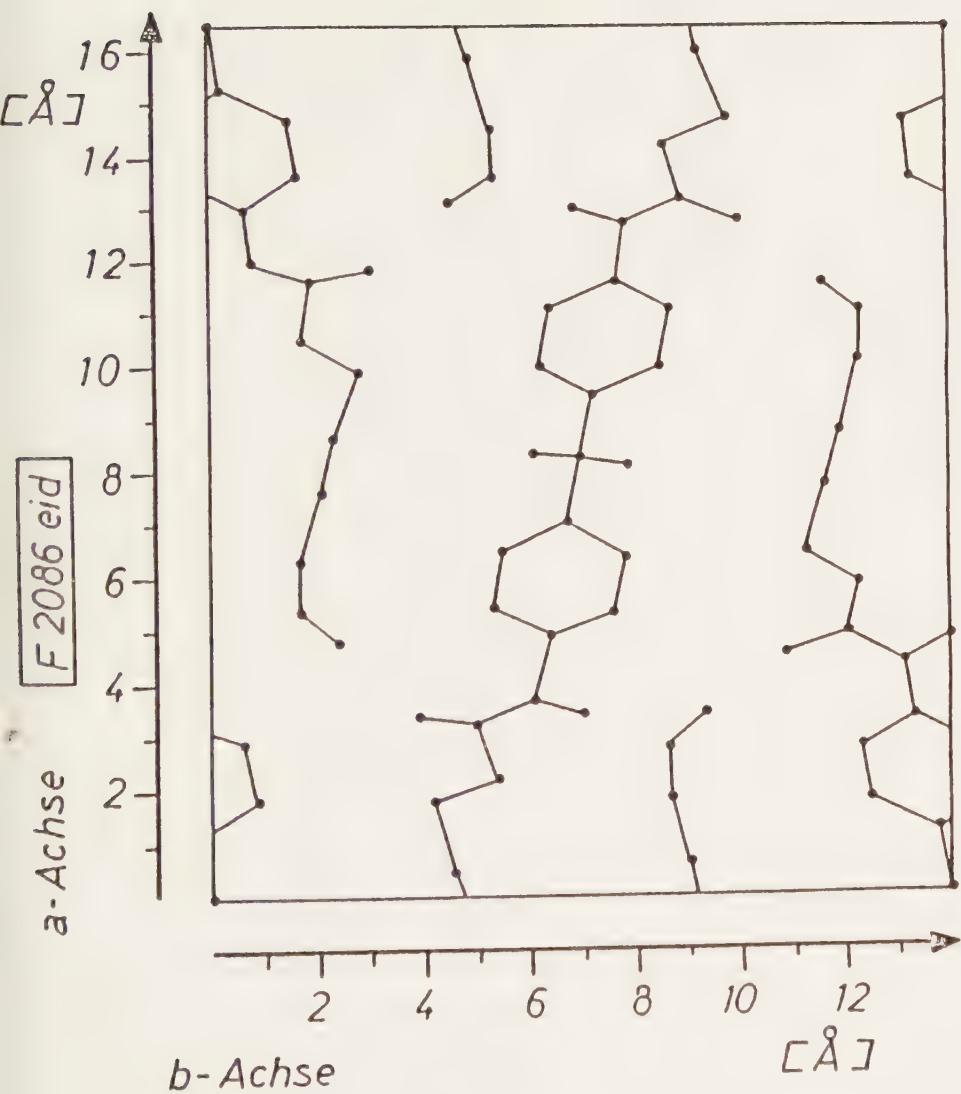


Abb.: III-8 Projektion der Elementarzelle (4MDI4) auf die ab -Ebene

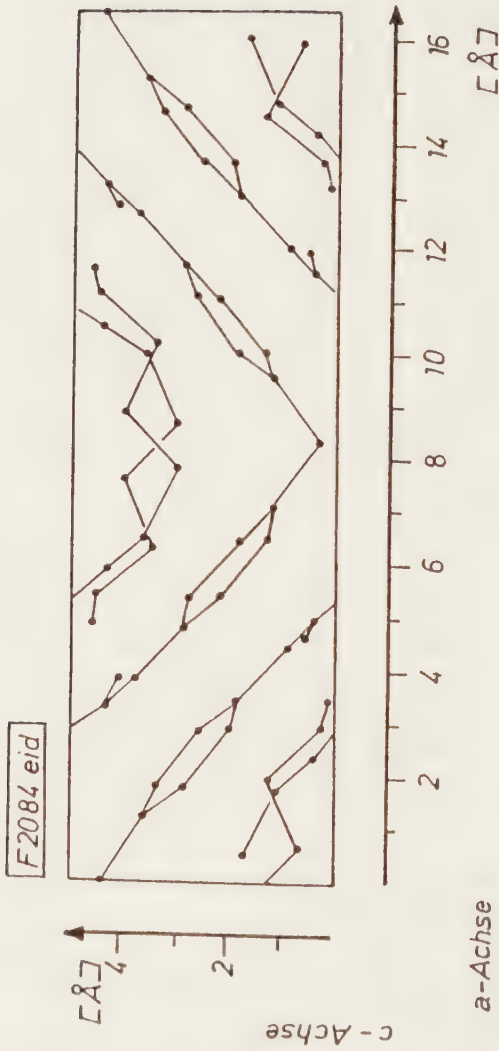
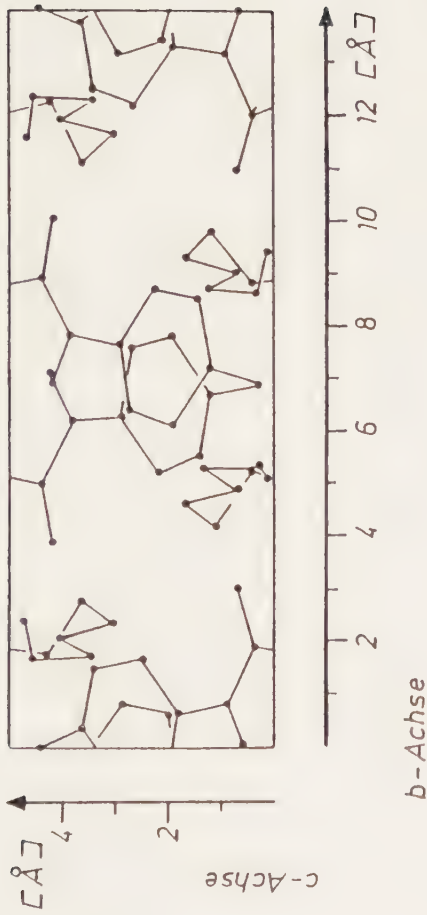


Abb.: III-9 Projektion der Elementarzelle (4MDI4) auf die ac -Ebene



F2085 eid

Abb.: III-10

Projektion der Elementarzelle (4MDI4) auf die bc -Ebene

Es war nun naheliegend zu untersuchen, ob innerhalb einer homologen Reihe, die sich nur in der Anzahl der Methylengruppen unterscheidet, eine Indizierung vorgenommen werden kann, die zu ähnlichen Intensitätsverhältnissen wie die der bekannten Struktur von 4MDI4 führt.

Bei den Substanzen 5MDI5 und 6MDI6 scheint eine vergleichbare Atomanordnung vorzuliegen. Die Tabellen III-8 und III-9 stellen die gemessenen ($d_{\text{beob.}}$) und aus einem Indizierungsvorschlag berechneten ($d_{\text{ber.}}$) Netzebenenabstände gegenüber. Wenn dieser Vorschlag zutreffen sollte, dann lassen sich die systematischen Auslöschungen für eine zweizählige Schraubachse nicht beobachten (H00 bzw. OKO Reflexe nur für $K, K = 2n$).

Für die Substanzen 2MDI2 und 3MDI3 führten Indizierungsversuche zu keinem befriedigenden Ergebnis, weiterhin blieb der Versuch, Einkristalle zu züchten, um mit diesen eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchzuführen, erfolglos.

Die aus der Streuung an Pulverpräparaten erhaltenen Netzebenenabstände sind in den Tabellen III-10 und III-11 aufgelistet.

F2075eid

d _{beob.}	Theta	J _{Korr.}	d _{ber.}	H K L
(Å)	(grd)	rel.	(Å)	
24.73	1.79	4	24.73	1 0 0
12.30	3.59	4	12.30	0 1 0
8.22	5.38	5	8.24	3 0 0
5.57	7.96	2	5.51	2 2 0
			5.52	4 1 0
4.88	9.09	5	4.93	3 2 0
			4.95	5 0 0
4.77	9.30	9	4.77	0 0 1
4.56	9.73	100	4.59	5 1 0
			4.68	1 0 1
4.41	10.07	54	4.45	2 0 1
			4.45	0 1 1
			4.38	1 1 1
			4.36	4 2 0
4.20	10.58	22	4.18	2 1 1
			4.13	3 0 1
4.06	10.95	48	4.10	0 3 0
			4.04	1 3 0
3.85	11.55	50	3.77	0 2 1
			3.89	2 3 0
			3.91	3 1 1
			3.78	4 0 1
			3.85	5 2 0
3.77	11.80	56	3.77	0 2 1
			3.73	1 2 1
			3.78	4 0 1
3.64	12.23	40	3.61	2 2 1
			3.67	3 3 0
			3.61	4 1 1
3.47	12.84	38	3.43	3 2 1
			3.42	4 3 0
			3.43	5 0 1
3.33	13.39	36	3.31	5 1 1

Tabelle III-8 Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Netzebenenabstände der Verbindung SMDI5.

d _{beob.}	Theta	J _{Korr.}	d _{ber.}	H K L
(Å)	(grd)	rel.	(Å)	
22.36	1.98	1	22.36	1 0 0
14.24	3.12	1	14.24	0 1 0
11.25	3.93	1	11.18	2 0 0
7.87	5.52	1	7.45	3 0 0
7.15	6.19	2	7.12	0 2 0
6.63	6.68	32	6.78	1 2 0
			6.61	3 1 0
5.61	7.20	3	5.59	4 0 0
5.29	8.38	3	5.20	4 1 0
			5.15	3 2 0
4.93	9.00		4.93	0 0 1
4.58	9.69	100	4.65	0 1 1
			4.56	1 1 1
			4.64	1 3 0
			4.51	2 0 1
4.24	10.48	63	4.30	2 1 1
4.02	11.06	93	4.05	0 2 1
			4.00	3 3 0
			3.99	1 2 1
3.69	12.06	49	3.61	3 1 0
			3.70	4 0 1
			3.62	4 3 0
3.54	12.58	83	3.56	0 4 0
			3.52	1 4 0
			3.56	3 2 1
			3.58	4 4 1
3.36	13.26	72	3.42	0 3 1
			3.38	1 3 1
			3.39	2 4 0
			3.28	4 2 1
3.20	13.94	30	3.26	2 3 1
			3.21	3 4 0
			3.28	4 2 1
3.01	14.84	37	3.01	4 4 0
			2.92	4 3 1
2.71	16.53	6	2.79	2 4 1
			2.69	3 4 1
2.57	17.39	10	2.58	4 4 1
2.43	18.50	24	2.43	0 1 2
			2.45	1 0 2
			2.42	1 1 2
			2.41	2 0 2
2.12	21.32	22	2.18	0 3 2
			2.18	1 3 2
			2.15	2 3 2
			2.09	3 3 2
			2.15	4 2 2

F 2076 eid

Tabelle III-9 Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Netzebenen-
abstände der Verbindung 6MDI6.

F2074eid

$d_{\text{beob.}}$	Theta	$J_{\text{Korr.}}$
(Å)	(grd)	rel.
11.49	3.85	1
7.79	5.68	1
6.00	7.38	14
5.47	8.10	13
4.85	9.15	27
4.57	9.71	24
4.26	10.43	35
3.95	11.25	16
3.78	11.77	100
3.55	12.54	10
3.30	13.51	30
3.06	14.59	47
2.96	15.10	24
2.85	15.69	19
2.72	16.46	17
2.64	16.98	13
2.52	17.81	23
2.44	18.42	15
2.26	19.94	10
2.11	21.43	38

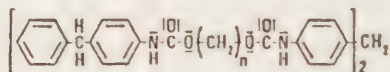
Tabelle III-10 Gemessene Netzebenen-
abstände der Verbindung 2MDI2.

F2073eid

$d_{\text{beob.}}$	Theta	$J_{\text{Korr.}}$
(Å)	(grd)	rel.
20.82	2.12	1
10.40	4.25	7
8.47	5.22	3
6.98	6.34	2
5.74	7.72	4
5.50	8.06	4
4.80	9.24	22
4.51	9.84	96
4.30	10.33	94
4.19	10.60	100
3.99	11.14	33
3.75	11.86	98
3.61	12.33	32
3.00	14.89	19
2.70	16.59	9
2.43	18.50	12
2.23	20.22	38
2.00	22.67	18

Tabelle III-11 Gemessene Netzebenen-
abstände der Verbindung 3MDI3.

Die umseitig diskutierte Struktur des 4MDI4 mit den endständigen Hydroxylgruppen ließ sich nicht auf das Polymere aus MDI und Butandiol übertragen. Daher wurde die Verbindung wie auch die Homologen mit Diphenyl-Methan-4-isocyanat zu folgenden Produkten umgesetzt:



$n = 2 \text{ bis } 6$

Diese entsprechen bis auf die beiden endständigen Phenylgruppen zwei Monomereinheiten der entsprechenden Polymeren.

Kristallisationsversuche an der Substanzreihe MMI-N-MDI-N-MMI führten zu keinen für die Röntgenstreuung an Vierkreisdiffraktometer geeigneten Einkristallen. Im günstigsten Falle konnten ca. 10 μ dicke Blättchen mit der lateralen Ausdehnung von ca. 1 x 2 mm erhalten werden. Durch Sedimentation bilden diese orientierte Einkristall-Pakete (sog. cakes), an denen in Richtung der größten Ausdehnung und senkrecht dazu Röntgenbeugungsversuche durchgeführt wurden. Durch diese gegenüber dem isotropen Einkristall-Pulver höhere Ordnung können bestimmte Reflexe einander zugeordnet werden.

Zusätzliche Informationen über die Struktur der PU-Modellschubstanz MMI-4-MDI-4-MMI brachte die Elektronenbeugung an mikroskopisch kleinen Einkristallen.

Aus Debye-Scherrer-Aufnahmen an Einkristall-Pulver (Abb.: III-11) wurden die Reflexlagen und Intensitäten bestimmt (Tabelle III-12).

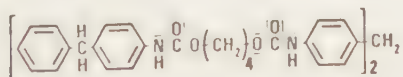
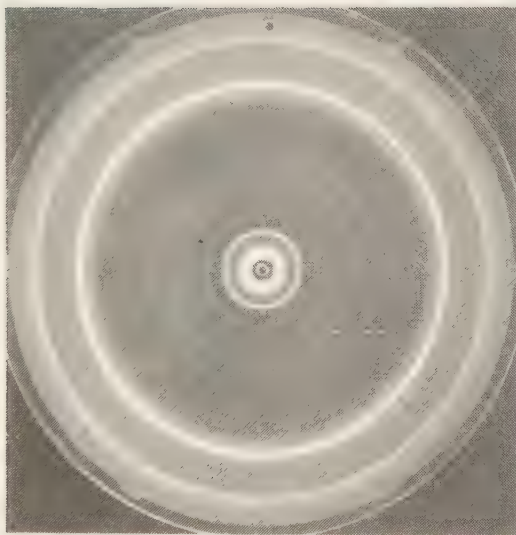


Abbildung: III-11 *Polycrystalline structure of poly[2,2'-(p-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] - stand 100 mm*

Auffallend ist hier die regelmäßige Abfolge der größten Reflexe von 42.5 bis 4.8 Å, die sich gut als höhere Ordnungen der Interferenz bei ca. 43 Å beschreiben lassen (bis 9. Ordnung, siehe Tabelle III-12). Eine "cake"-Aufnahme (Abb.: III-12), bei der ein Einkristall-Stapel in Richtung der Schmalseite durchstrahlt wurde, zeigte, daß diese Reflexe alle auf dem Meridian zu liegen kommen.

Ein Vergleich mit der Länge eines MMI-4-MDI-4-MMI Moleküls von ca. 42 Å, berechnet aus den üblichen Bindungsabständen, zeigt, daß sich der Reflex von 42.5 Å mit (001) indizieren läßt und somit der c*-Achse des Gitters zugeordnet wird.

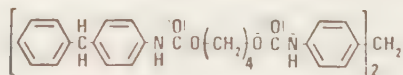


Abbildung: III-12 Flachkameraaufnahme eines Einkristall-Paketes aus MMI-4-MDI-4-MMI

Film: Kodak Electron Image

$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	HKL
42.45	-	001
21.26	21.17	002
14.07	14.11	003
10.65	10.59	004
8.53	8.47	005
7.11	7.06	006
6.11	6.05	007
5.37	5.29	008
4.82	4.71	009

Tabelle III-12 *Indizierung der Meridianreflexe der Abbildung III-12*

Die weiteren Elementarzellenabmessungen konnten wegen der geringen Ordnung des Präparates nicht aus der Gitter-Aufnahme bestimmt werden, hierzu wurden vielmehr Elektronenbeugungsversuche an mikroskopisch kleinen Einkristallen vorgenommen.

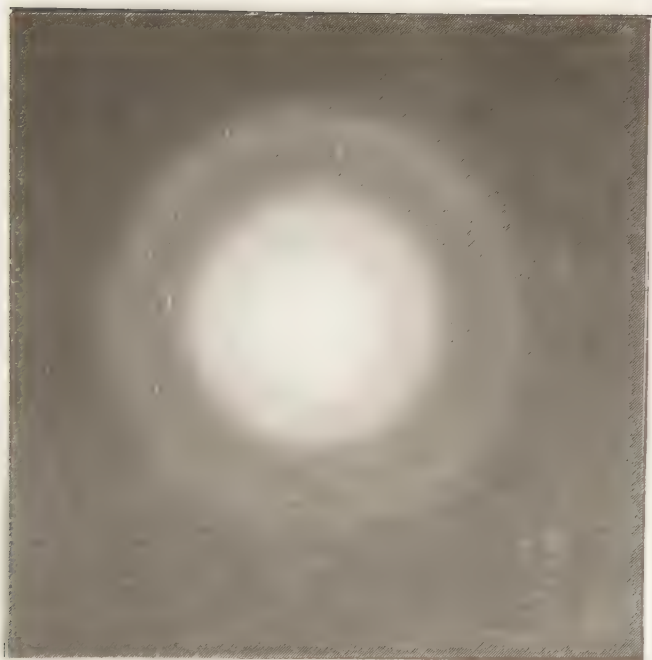
Das folgende Bild zeigt die Elektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen Einkristall-Blättchens mit der Einblendung des Bereiches, in dem die Elektronen-Beugung erfolgte.



10⁴Å

Abbildung. 111-12 ...

Das entsprechende Beugungsbild zeigt die Aufnahme 111-14.
Zur Eichung wurden die bekannten Reflexlagen von TiCl₃ herangezogen
Abb.: 111-15.



Box 111-11

Photograph of the same subject as the one in the previous box, showing the same subject from a different angle, and showing the same subject from a different angle, and showing the same subject from a different angle.

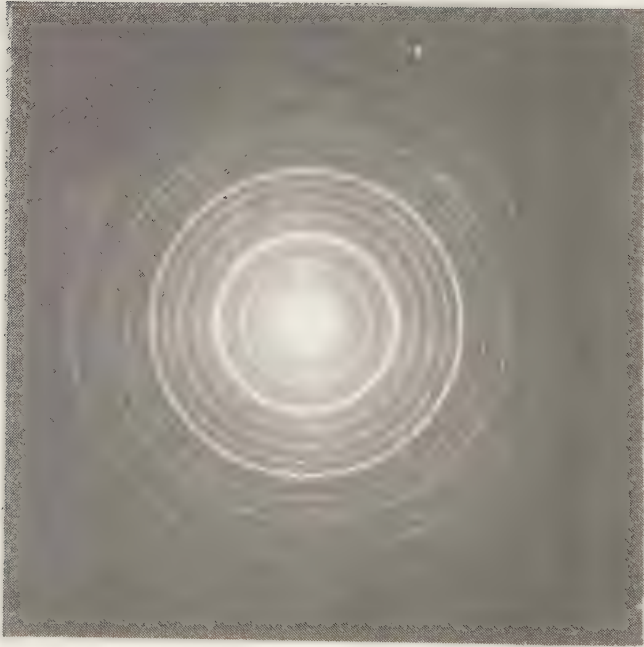


Abb.: III-15

Beugungsbild aus Elektronenmikroskop unter Verwendung von TlCl als Eichpräparat. Der intensitätsstarke (020) Reflex liegt innerhalb des ersten Debye-Kreises des Standards, der stärkere zweite überdeckt gerade die (200) Interferenz.

Das Beugungsdiagramm ist sehr reflexreich, da die bei einer Wellenlänge von $0.03 \text{ \AA}$ flache Ewald-Kugel im reziproken Raum bei einem verglichen mit der lateralen Ausdehnung dünnen Einkristall keine Punkte (wie es bei einem im Idealfall unendlich ausgedehnten Kristall der Fall wäre) sondern Stäbchen schneidet, wodurch eine größere Anzahl von Netzebenen in Reflexionsstellung stehen. Eine Indizierung wird durch den Umstand erleichtert, daß das reziproke Gitter praktisch unverzerrt abgebildet wird.

Die Abbildung III-16 zeigt den Indizierungsvorschlag, aus dem sich folgende systematische Auslöschungen ergeben:

(HK0) Reflexe nur für $H, K = 2n$

(H00) " " " $H = 2n$

(OK0) " " " $K = 2n$

Diese Auslöschungsbedingungen deuten auf eine c-zentrierte Elementarzelle hin; die in dem rechtwinklig angeordneten Beugungsbild auftretenden ersten Maxima wurden mit (200) bzw. (020) indiziert. Da bisher die Größen der Winkel α und β unbekannt sind, lassen sich nur die Werte für die Projektionen der entsprechenden Elementarzellenparameter auf eine Ebene senkrecht zum Primärstrahl angeben:

$$a' = 5.4 \text{ \AA}$$

$$b' = 9.2 \text{ \AA}$$

$$\gamma' = 90^\circ$$

Eine weiter unten diskutierte Abschätzung für die Winkel α bzw. β und die Beobachtung, daß die (hk0) Reflexintensitäten in der obigen Elektronenbeugungsaufnahme symmetrisch sind, sprechen für eine maximale Abweichung von einem rechten Winkel von 10° .



Abb.: III-16 *Indizierung der Elektronenbeugungsaufnahme III-14.*

Aus der bekannten Beziehung (25):

$$N = \frac{\rho \cdot V \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-24}}{M}$$

N = Anzahl der Formeleinheiten in der Zelle

ρ = Dichte in g/cm^3

V = Volumen EZ in $\text{\AA}^3$

M = Molekulargewicht

und der gemessenen Dichte von 1.39 g/cm^3 folgt, daß zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle liegen.

Aus den Bindungsabständen und Winkeln der bekannten Struktur von 4MDI4 wurden die Atomkoordinaten eines gestreckten MMI-4-MDI-4-MMI Moleküls berechnet (Abbildung: III-17).



Abb.: III-17 Aus den Bindungsabständen und Winkeln der Verbindung 4MDI4 berechnete Atomkoordinaten einer Monomereinheit von MMI4MDI4MMI.

Wie aus der umseitigen Abbildung zu ersehen ist, lassen sich alle Wasserstoffbrückenbindungen dann am günstigsten ausbilden, wenn die benachbarten Moleküle gestaffelt angeordnet. Es sei hier nur an die ähnlichen Beobachtungen an Polyamiden erinnert und auf die entsprechende Literatur verwiesen (26).

Nimmt man weiterhin einen Kettenabstand von $5.42 \text{ \AA}$ an, der dem gemessenen (100) Reflex entspricht, so berechnet sich eine Länge der Wasserstoff-Brückenbindung von ca. $2 \text{ \AA}$, der dem der Modellsubstanz 4-MDI-4 entspricht. Die oben diskutierte "Staggerung" bewirkt einen Winkel β zwischen der a und der c -Achse von maximal 100° (wahrscheinlich 95°).

Im gestreckten Zustand bilden die Urethan und Methylengruppen eine Ebene, die aus sterischen Gründen gegen die Phenylringe um einen Betrag von ca. 13° verdreht sind. Die Diphenylmethan-Gruppierung wird einen Winkel von 110° bilden, wie er aus den Strukturdaten der Substanz 4-MDI-4 berechnet wurde. Zusammenfassend kann folgende Konformation eines Moleküls in Blickrichtung der a-Achse angenommen werden:

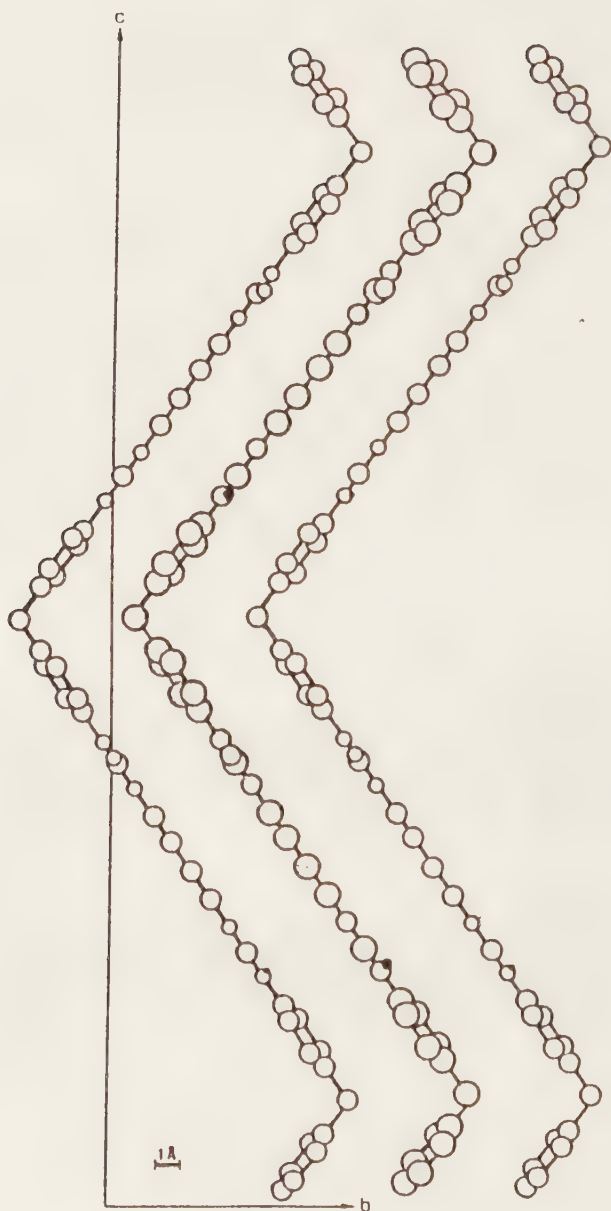


Abb.: III-19 Projektion der Elementarzelle der Verbindung MMI₄MDI₄MMI auf die *ab*-Ebene. Das schraffierte Molekül liegt *c*-zentriert.

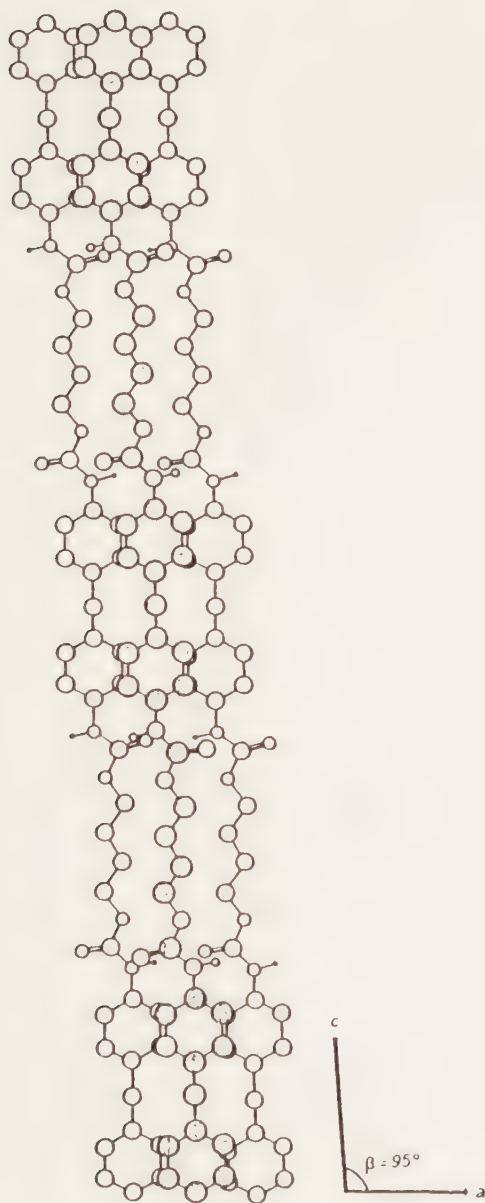


Abb.: III-20

Projektion der Elementarzelle der Verbindung MMI4MDI4MMI auf die *ca*-Ebene. Das schraffierte Molekül liegt *c*-zentriert.

Allein durch Röntgenstreuung an Kristallpulver kann in der Regel keine eindeutige Aussage über die exakte Raumgruppe des Gitters gemacht werden. In dem vorliegenden Fall schränken die Bedingung einer c-Zentrierung und die Anzahl von zwei Molekülen in der monoklinen Elementarzelle die Zahl der Möglichkeiten auf die Raumgruppen: C2, Cm und C2/m ein.

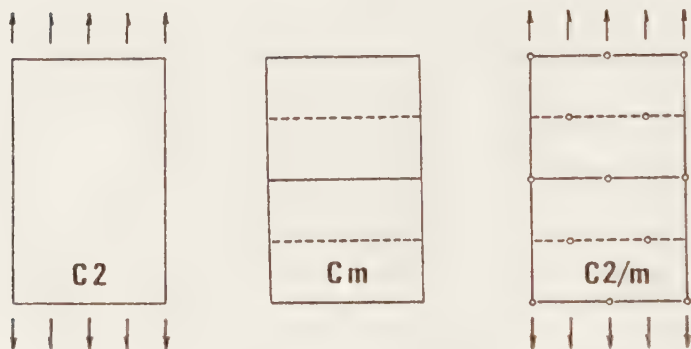


Abbildung: III-21 Mögliche Raumgruppen für MMI-4-MDI-4-MMI mit Symmetrieelementen. Blick auf die ab-Ebene (aus den Intern. Tables for Cryst.)

Ein Vergleich der möglichen Raumgruppen mit den Abbildungen III-19 und III-20 zeigt, daß eine zweizählige Drehachse durch die zentrale Methylengruppe verläuft, das Molekül aber keine Spiegelebene aufweist. Somit erscheint die Raumgruppe C2 als die wahrscheinlichste.

Zur Überprüfung der oben gemachten Aussagen wurde mit den gemessenen Elementarzellenparametern und den mit diesen und der Symmetrie vereinbarten Atomkoordinaten die Streukurve berechnet (Programm ICPP).

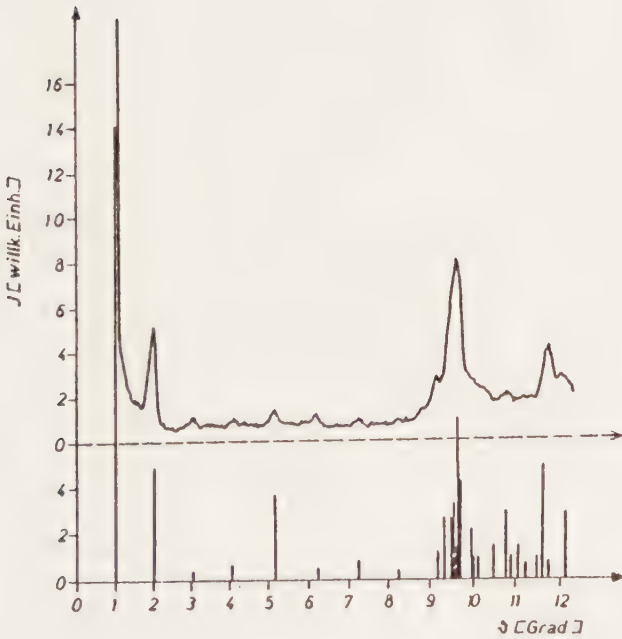


Abbildung: III-22 Vergleich der gemessenen und berechneten Streukurve des MMI-4-MDI-4-MMI.

$d_{\text{beob.}}$	Theta	$J_{\text{kor.}}$	$d_{\text{ber.}}$	H K L
(Å)	(Grad)	rel.	(Å)	
42.45	1.03	132	42.45	0 0 1
21.26	2.06	13	21.41	0 0 2
14.07	3.09	2	14.27	0 0 3
10.65	4.13	4	10.70	0 0 4
8.57	5.16	8	8.57	0 0 5
7.11	6.20	3	7.13	0 0 6
6.11	7.24	5	6.12	0 0 7
5.37	8.28	3	5.36	0 0 8
4.83	9.32	30	4.76	0 0 9
4.58	9.69	102	4.64	1 1 0
			4.61	1 1 2
			4.58	1 1 1
			4.55	0 2 0
			4.52	0 2 1
			4.46	1 1 2
4.38	10.13	27	4.38	1 1 4
			4.36	0 2 3
			4.32	1 1 3
4.11	10.71	27	4.14	1 1 4
3.93	11.23	26	3.96	1 1 5
			3.84	1 1 7
			3.83	0 2 6
3.77	11.81	63	3.76	1 1 6
3.65	12.19	45	3.65	0 2 7
			3.64	1 1 8
			3.57	1 1 7
			3.56	0 0 12
3.41	12.90	41	3.46	0 2 8
			3.45	1 1 9
			3.38	1 1 8
			3.28	0 2 9
3.15	14.31	24	3.12	0 2 10
			3.11	1 1 11
2.58	17.38	22	2.69	2 0 3
			2.64	2 0 5
			2.63	1 3 2
			2.58	1 3 3
			2.55	2 0 7
			2.49	1 3 5
2.30	19.50	20	2.30	1 3 10
			2.29	2 2 2
2.23	20.20	37	2.26	2 2 3
			2.23	1 3 11

Tabelle III-13 Gemessene und berechnete Netzebenenabstände der Verbindung MMI4MDI4MMI .

Die Berechnung des Streudiagrammes erfolgte mit isotropen Temperaturfaktoren, was im Hinblick auf die unterschiedlichen Bindungstypen längs und quer zur Kettenachse sicherlich mit einem nicht zu vernachlässigenden Fehler behaftet ist. Trotzdem ist die Übereinstimmung des Strukturmodelles mit den gemessenen Streudaten gut und auch durch weitere "trial and error" Berechnungen nicht wesentlich zu verbessern gewesen.

Zusammenfassend lassen sich folgende Elementarzellenparameter für MMI-4-MDI-4-MMI aufstellen:

Summenformel:	$C_{51}H_{52}N_4O_6$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$C2; (Cm; C2/m)$
Gitterkonstanten:	$a = 5.4 \text{ \AA}$
	$b = 9.1 \text{ \AA}$
	$c = 42.4 \text{ \AA}$
	$\beta = 90 - 100^\circ$
Zellvolumen:	$2050 \text{ \AA}^3$
Anz. der Molek. in der Zelle:	2
Dichte Röntgen:	1.38 g/cm^3
Dichte gemessen:	1.38 g/cm^3
(Verdrängungsmethode)	

Im folgenden sind Flachkammer-Aufnahmen der homologen MMI-N-MDI-N-MMI von N = Äthandiol bis Hexandiol aufgeführt. Da auch hier bisher keine Einkristalle gezüchtet werden konnten, wurde zunächst auf eine weitergehende Untersuchung verzichtet.

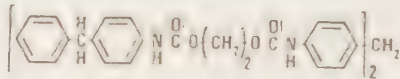


Abbildung: III-23 Flachkammer-Aufnahme, Filmbreite 100 mm

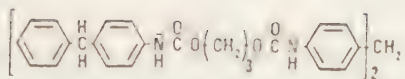
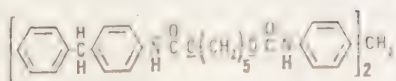


Abb.: III-24 Flachkammer-Aufnahme, Filmabstand 100 mm.



Abb.: III-25 Flachkammer-Aufnahme, Filmai



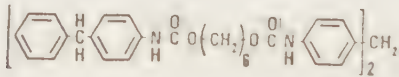
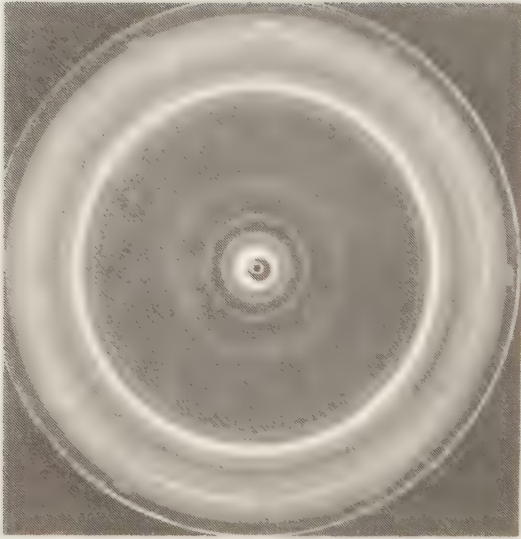


Abbildung: III-26 Röntgen-Aufnahme, Filmstand 100 mm.

Die Auswertung der obigen Beugungsdiagramme läßt zwei Gemeinsamkeiten erkennen. Der größte vermessene Netzebenenabstand, der bei der Substanz I-4-MDI-4-MM mit (001) indiziert und der Längsachse des Moleküls zugeordnet wurde, steigt entsprechend der Zunahme der Methylengruppen in der homo-

gen Reihe von 40 auf 48 Å an. Die nächstfolgenden Reflexe lassen sich als höhere Ordnungen (bis 0010) berechnen. Die folgende Abbildung zeigt diesen systematischen Anstieg der (00L) Reflexe in Abhängigkeit von der Anzahl der Methylengruppen.

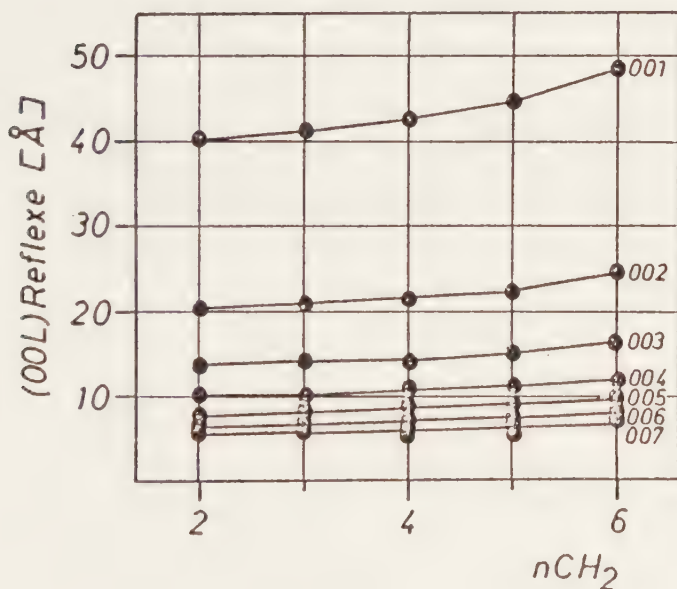


Abbildung: III-27 Systematischer Anstieg der (00L) Reflexe in Abhängigkeit von der Anzahl der Methylengruppen innerhalb der homologen Reihe MMI-N-MDI-N-MMI.

Die zweite Gemeinsamkeit der Beugungsbilder stellt der jeweils intensivitätsstärkste Reflex dar, dessen Indizierung für die Verbindung

MMI-4-MDI-4-MMI, siehe Tabelle III-14

MMI-2-MDI-2-MMI	4.70 Å
MMI-3-MDI-3-MMI	4.62 Å
MMI-4-MDI-4-MMI	4.58 Å
MMI-5-MDI-5-MMI	4.60 Å
MMI-6-MDI-6-MMI	4.61 Å

Die Beugungsdiagramme der homologen Reihe weisen auf ähnliche Strukturen hin, allerdings bleibt eine genauere Aussage Messungen an Einkristallen vorbehalten, die über den gesteckten Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.

III.1.3. Röntgenstreuung an Polyurethan (MDI4)

Um die Struktur der PU-Hartsegmente auf der Basis von MDI und Butandiol aufzuklären, wurden geeignete Modelle synthetisiert, die ausführlich in ihren Eigenschaften diskutiert wurden. Im folgenden Abschnitt sollen die Streukurven der Modells substanz MMI-4-MDI-4-MMI mit denen eines Polymeren aus MDI und Butandiol (gleichsam ein "polymeres Hartsegment") verglichen und die Übertragbarkeit der Ergebnisse des Oligomeren auf das Polymere überprüft werden.

Die Streuversuche wurden an einem Granulat, das in der Reaktionsschnecke hergestellt, auf einem Blech extrudiert und an der Luft abgekühlt wurde und an wenige μ starken, um 350% verstreckten Fäden durchgeführt. Die Weitwinkelstreu Kurve des amorphen Granulats zeigt die Abbildung III-28. Deutlich sind die zwei Reflexmaxima bei 7.8 und 4.7 Å zu erkennen. Um die Kristallinität des Probenmaterials zu erhöhen, wurde unter verschiedenen Temperatur-, Zeit- und Abkühlbedingungen getempert und anschließend die Streukurve aufgezeichnet. Die Abbildungen III-28 und III-29 zeigen, wie sich aus dem bei Polymeren häufig beobachteten Halo (den man bei einer dichten Packung dem lateralen Kettenabstand zuordnen könnte) von ca. 5 Å scharfe Reflexe herausbilden.

Die gute Übereinstimmung in den Weitwinkelstreu kurven von Polymer (bei 224°C und 3 h getempert) und entsprechendem Oligomer zeigt sich in der Abbildung III-30. Die Reflexlagen sind bei dem Polyurethan zu kleineren Winkeln verschoben, dies spricht für eine geringere Packungsdichte gegenüber dem hochkristallinen Modell.

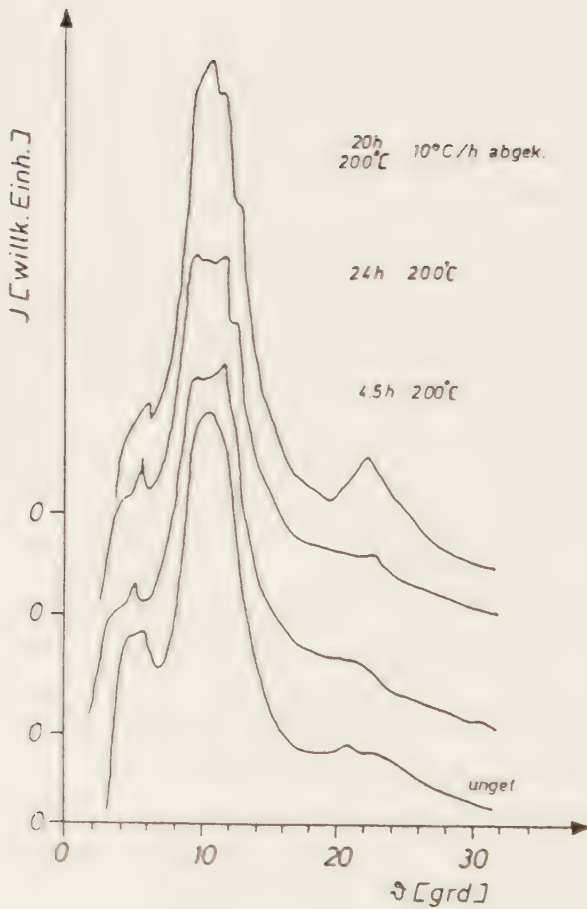


Abb.: III-28 Röntgenbeugungsdiagramme des Polymeren $(4MDI)_n$ unter verschiedenen Temperbedingungen.

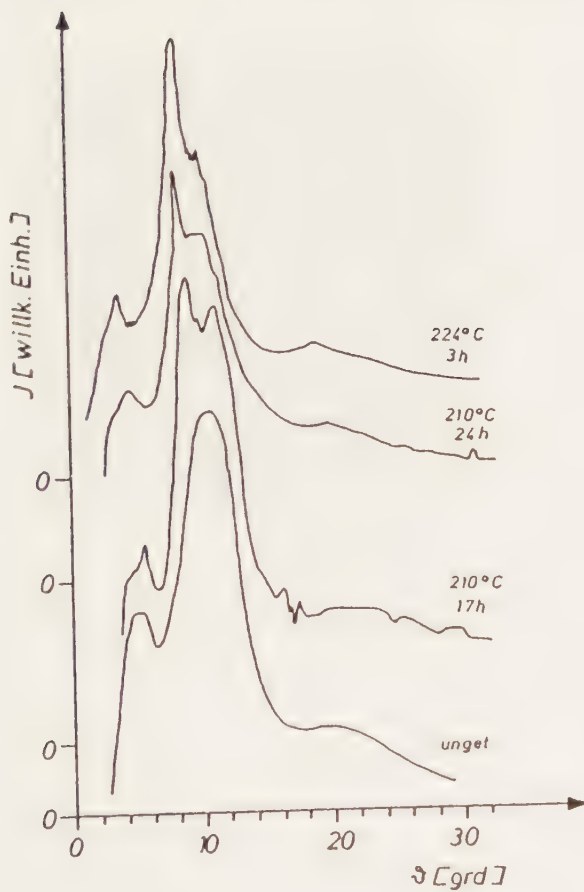


Abb.: III-29 Röntgenweitwinkeldiagramme des Polymeren $(4MDI)_n$ unter verschiedenen Temperbedingwigen.

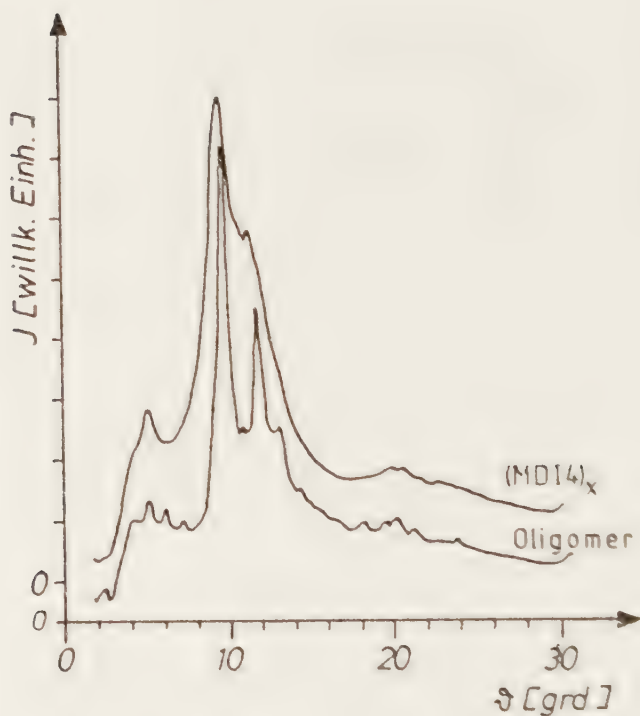


Abb.: III-30

Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme des Polymeren

$(4MDI)_n$ und der oligomeren Modellverbindung $4MDI4MDI$.

Die Reflexlagen des Polyurethans sind zu kleineren Winkeln verschoben, dies spricht für eine geringere Packungsdichte.

Um 350% verstreckte Fäden, die anschließend unter Last (50 g) 45 Minuten bei 180°C getempert wurden, zeigen die folgende (Abbildung: III-31) Röntgenweitwinkel-Texturaufnahme. Die Fasern lagen in Richtung des Meridians.

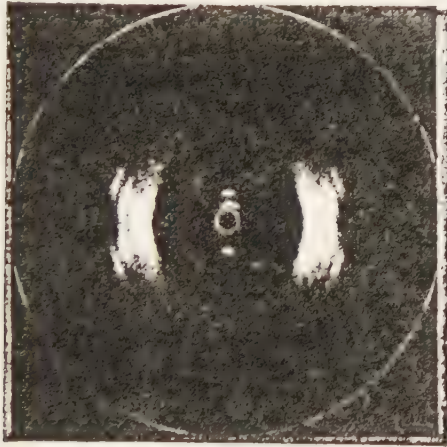


Abbildung: III-31 Texturaufnahme von (MDI4)_n-Fäden
Filmabstand: 49 mm

Eine Auswertung ergibt die bereits beim teilkristallinen Granulat gefundenen Reflexe:

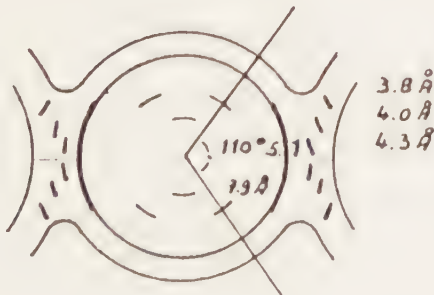


Abbildung: III-32 Auswertung der obigen Texturaufnahme

Auf die Bedeutung des Reflexes bei $7.9 \text{ \AA}$ für die bisherige Diskussion der Hartsegmentstruktur (27) in der Literatur wird in dem Abschnitt IV eingegangen werden.

Es lag nun nahe, mit Hilfe der Elementarzellenparameter und Atomkoordinaten der entsprechenden Modells substanz die Streukurve des Polymeren zu berechnen und so zu einer Indizierung der Reflexe zu gelangen.

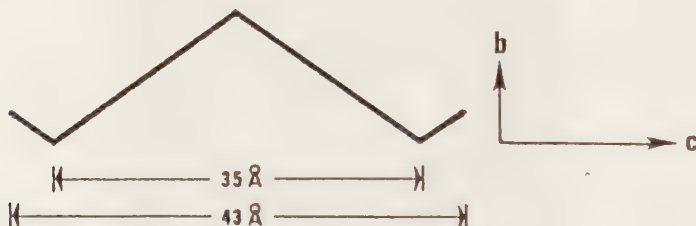


Abbildung: III-33 Aus den Daten der Modells substanz berechnete Identitätsperiode des (MDI4)-Polymeren

Die Identitätsperiode des Polymeren läßt sich, wie in der obigen Abbildung zu erkennen, aus den Daten des Oligomeren zu $35 \text{ \AA}$ berechnen. Als weiterer Unterschied wurde angenommen, daß die c-Zentrierung der Modells substanz so gestört ist, daß deren Auslöschungsbedingungen nicht in die Berechnung der Streukurve eingehen. So ergibt sich für die Elementarzellenparameter:

$$a = 5.3 \text{ \AA}$$

$$b = 9.1 \text{ \AA}$$

$$c = 35.0 \text{ \AA}$$

$$B = 100^{\circ} \text{ (Maximalwert), wahrscheinlich } 95^{\circ}$$

Die so berechnete Streukurve für Debye-Scherrer-Geometrie zeigt die folgende Abbildung:

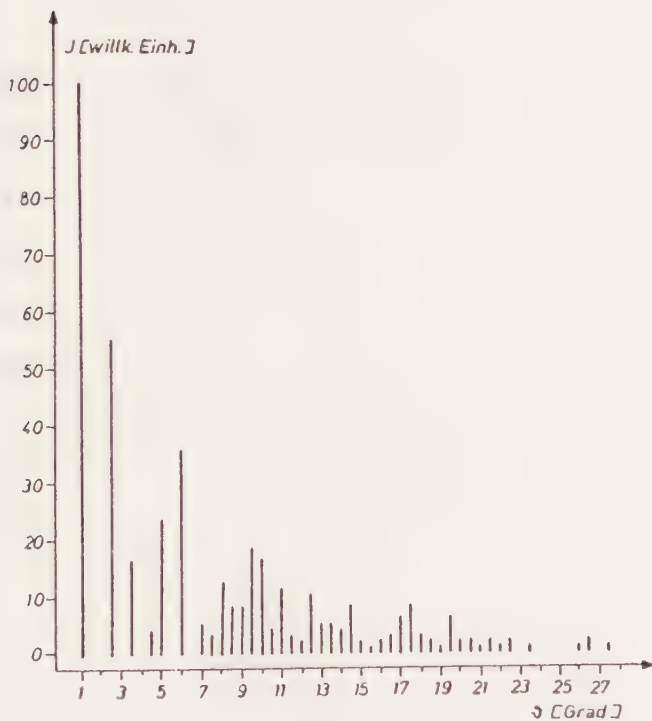


Abbildung: III-34 Berechnete Streukurve der Polymeren aus (MDI4) für Debye-Scherrer Geometrie

Der intensitätsstärkste Reflex ($8 \text{ \AA}$) wird mit (012) bzw. $(01\bar{2})$ indiziert. Diese Netzebenen liegen bezüglich der Elementarzelle längs der V-förmig gewinkelten Ketten, bilden mit der ab-Ebene einen Winkel von 55° .

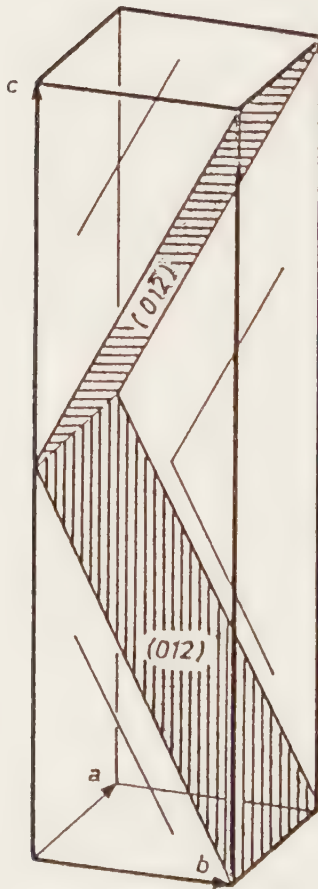
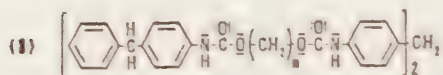
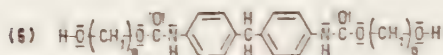
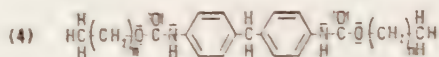


Abbildung: 111-35 Lage der (012) bzw. $(01\bar{2})$ Netzebenen in der Elementarzelle

Ein Vergleich mit der Texturaufnahme in Abbildung III-31 zeigt die gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von $7.9 \text{ \AA}$ und dem Winkel der Vierpunktreflexe zum Äquator von ca. 55° . Die Meridian-Interferenz könnte somit mit (003), der Äquatorreflex mit (100) indiziert werden. Eine weitergehende Diskussion der vorgeschlagenen Struktur soll im Abschnitt IV erfolgen.

III.2. Thermodynamische und spektroskopische Untersuchungen

Bei den drei synthetisierten Reihen:

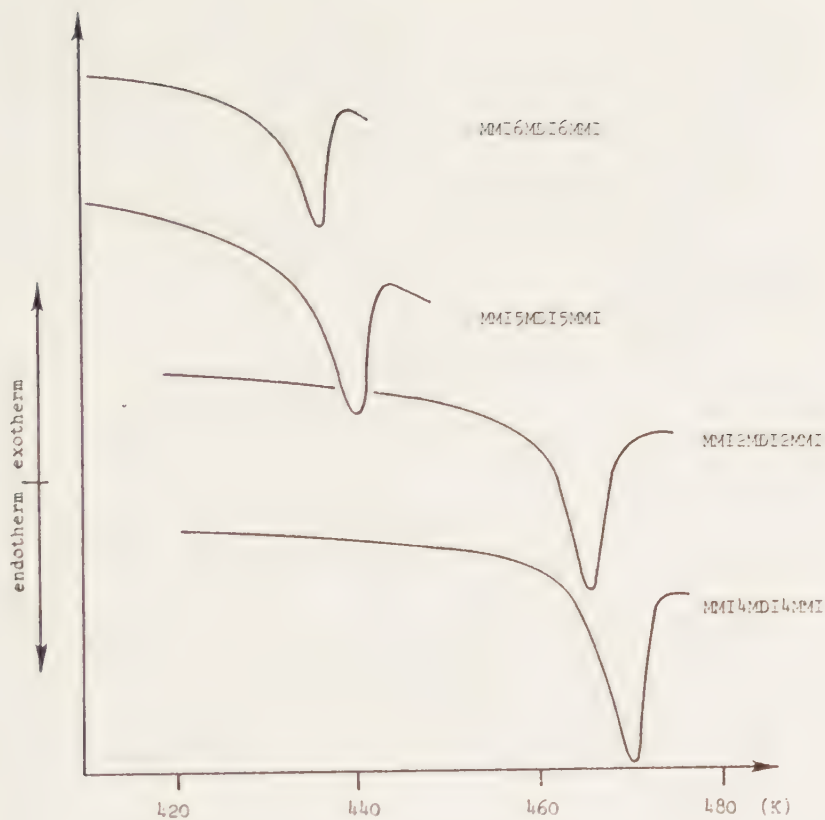


wurden die Schmelzwärmen und Temperaturen mit Hilfe der Differentialkalorimetrie bestimmt. Das Interesse galt hier der Abhängigkeit dieser Größen von dem zunehmenden Gehalt an Methylengruppen und dem Einfluß der unterschiedlichen Endgruppen.

2.1. Kalorimetrische Bestimmung der Schmelzwärme und Schmelztemperatur

a) Experimentelles

Die Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) gestattet die Messung von Wärmemengen, die von einer Probe bei isothermer oder anisothermer Arbeitsweise pro Zeiteinheit aus der Umgebung aufgenommen oder an diese abgegeben werden, und damit die Bestimmung von Wärmekapazitäten, Schmelzenthalpien.



F 2232 eid

Abbildung III-41 Schmelzkurven einiger Polyurethan-Modellverbindungen gemessen mit der DSC-Methode. Die Halbwertsbreiten liegen i. a. unter 5°C .

Die zu untersuchende Probe und ein Leerpfännchen befinden sich in zwei getrennt beheizten, aber untereinander möglichst gleichen Öfen. Die Temperaturen werden durch Widerstandsthermometer gemessen und in einem Steuergerät miteinander verglichen. Die Differenz der für die Heizung erforderlichen elektrischen Leistung wird verstärkt und mit einem Schreiber registriert. Der Schreiberausschlag ist proportional zur Wärmekapazität der Probe, Schmelzwärme und Temperatur werden mit den bekannten Werten von Eichsubstanzen festgelegt.

b) Auswerteverfahren

Alle zu untersuchenden Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt. Das Schmelzdiagramm wurde planimetriert und mit dem des Indiums mit bekannter Schmelzwärme verglichen. Die Proben wurden verschiedenen Temperzeiten und Temperaturen unterzogen, um sicherzustellen, daß die Vorbehandlung der Substanzen keinen Einfluß auf die Schmelzwärme, bzw. Schmelztemperatur hatte.

c) Ergebnisse

Die Schmelztemperaturen (Abbildung III-36 bis III-38) nehmen mit Zunahme der Methylengruppen in den drei homologen Reihen(4, 6, 8) ab. Den gleichen Zusammenhang beobachtet man bei Polyurethanen (Abbildung: III-39) und Polyamiden (26). Die Ursache hierfür dürfte in der größeren Beweglichkeit der Methylengruppen gegenüber den durch Wasserstoff-Brückenbindungen fixierten Urethan-Gruppen liegen.

Beim Übergang zu Messungen an der Reihe (8) steigen die Schmelztemperaturen um ca. 50°C/am. Die zusätzlichen zwei Urethan und sperrigen, endständigen Diphenylsysteme erhöhen die Starrheit der Moleküle verglichen mit (4) und (6). Der Abfall der Schmelztemperaturen innerhalb der homologen Reihen (I) bis (III) deutet auf die erhöhte Beweglichkeit durch den zunehmenden Anteil an Methylengruppen hin.

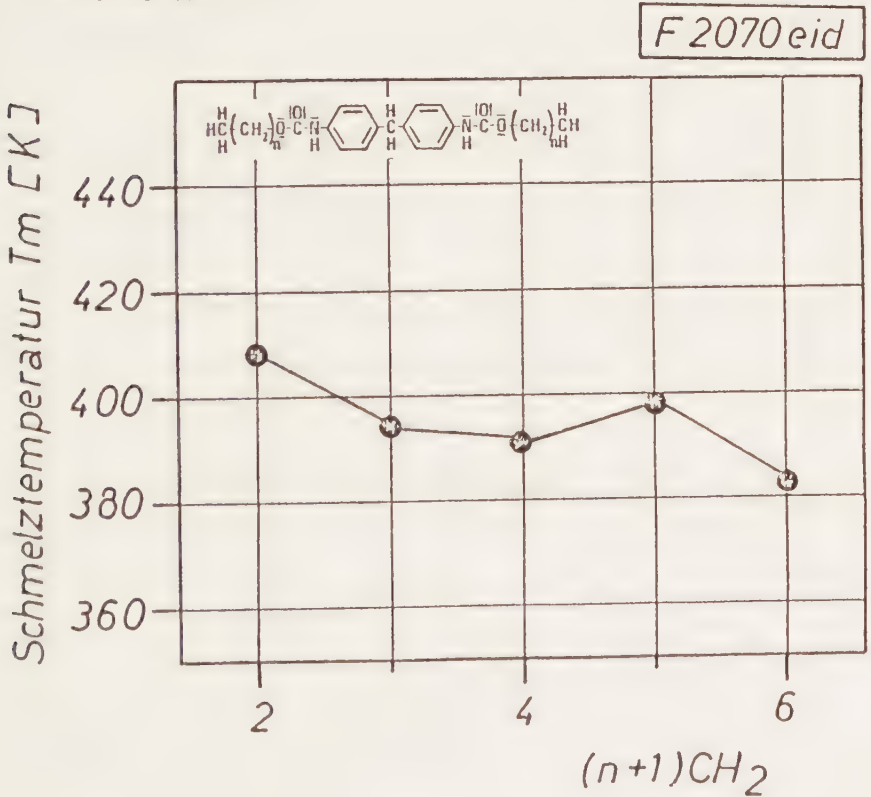


Abb.: III-36 Schmelztemperaturen der Reihe: N'-MDI-N' als Funktion der Anzahl an Methylengruppen.

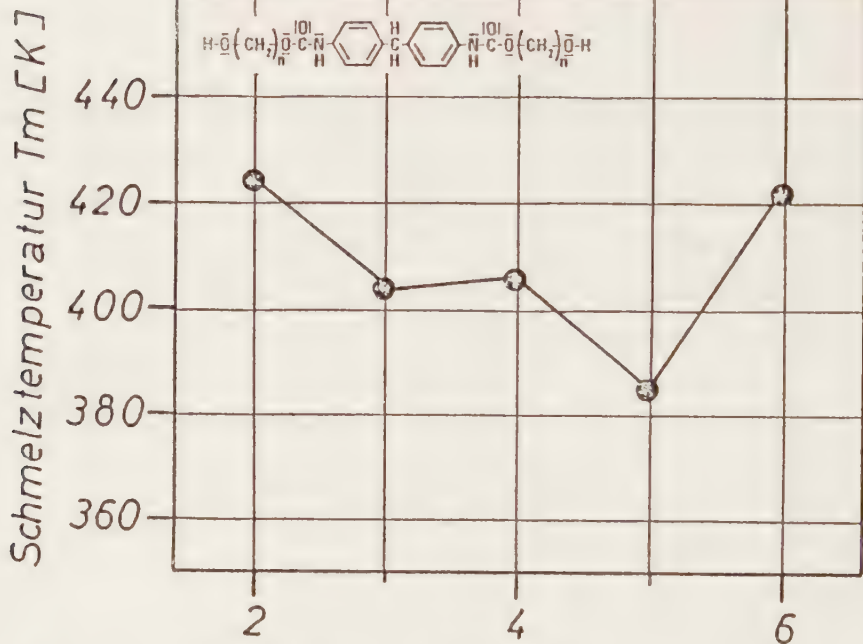
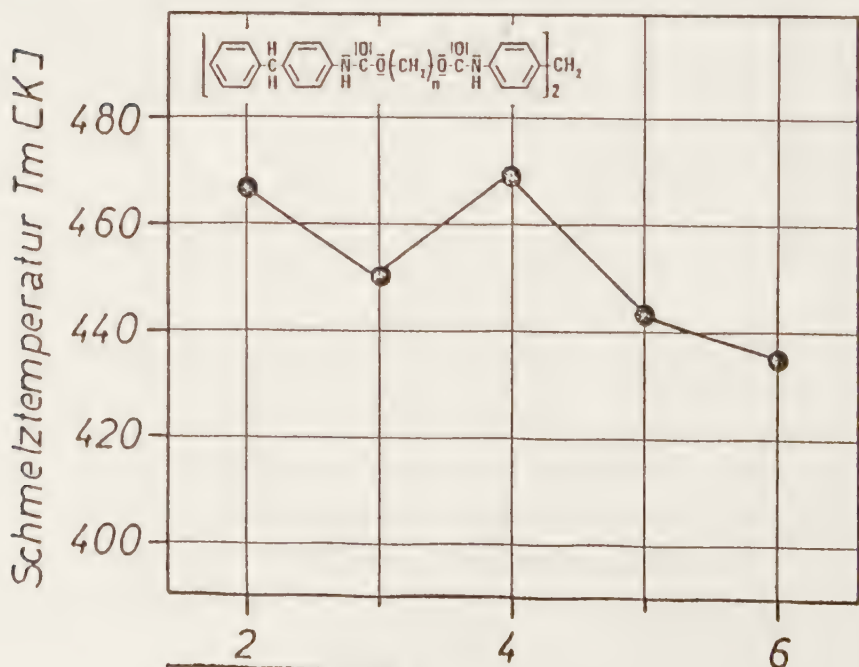


Abb.: III-37 Schmelztemperaturen der Reihe: N-MDI-N

Abb.: III-38 Schmelztemperaturen der Reihe: MMI-N-MDI-N-MMI

$n\text{CH}_2$



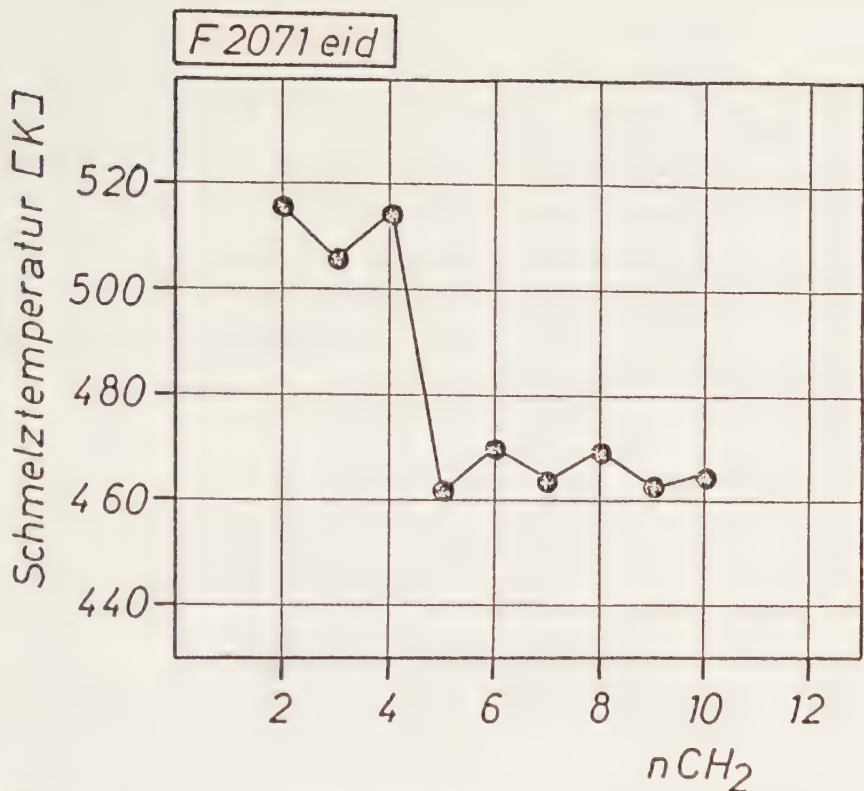


Abb.: III-39 Schmelztemperaturen nach Literaturwerten (18) von Polyurethanen auf der Basis von MDI und Diolen.

Die Schmelzwärmen der drei homologen Substanzreihen (Abbildungen: III-40 bis III-42) zeigen eine starke Abhängigkeit von der geraden oder ungeraden Anzahl von Methylengruppen, die tiefere Werte aufweisen. Werden die Schmelzwärmen von der Kohäsionsenergie bestimmt, so könnte man diesen Befund dahingehend interpretieren, daß sich die intermolekularen Kräfte (Wasserstoffbrücken) van der Waal) zwischen den geradzahligen Urethanen aus sterischen Gründen besser ausbilden können.

Die Urethane mit Methylengruppen (4) zeigen einen extrapolierten Grenzwert der Schmelzwärmen von ca. 50 kJ/mol, die Reihe (8) mit vier Urethangruppen einen von 100 kJ/mol. Berücksichtigt man hierbei die doppelte Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen, so zeigt der Vergleich, daß die Schmelzwärmen durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt werden, dies ist wiederum eine Bestätigung der oben gemachten Annahme für den Einfluß der Kohäsionsenergie.

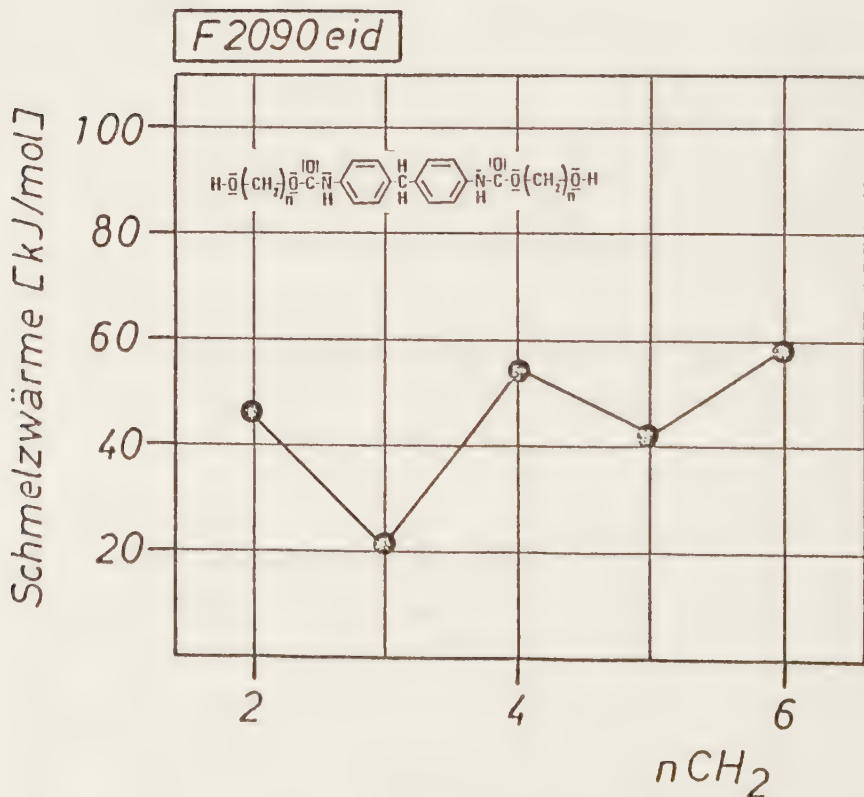


Abb.: III-41 Schmelzwärmen der Reihe: N-MDI-N als Funktion der Anzahl an Methylengruppen.

So liegen die gemessenen Dichten (Verdrängungsmethode) der Verbindungen der Reihe (8) mit ungeradzahlicher Anzahl von Methylengruppen tiefer:

	Dichte (g/cm ³)
MMI2 MDI2 MMI	1.29
MMI3 MDI3 MMI	1.27
MMI4 MDI4 MMI	1.38
MMI5 MDI5 MMI	1.32
MMI6 MDI6 MMI	1.29

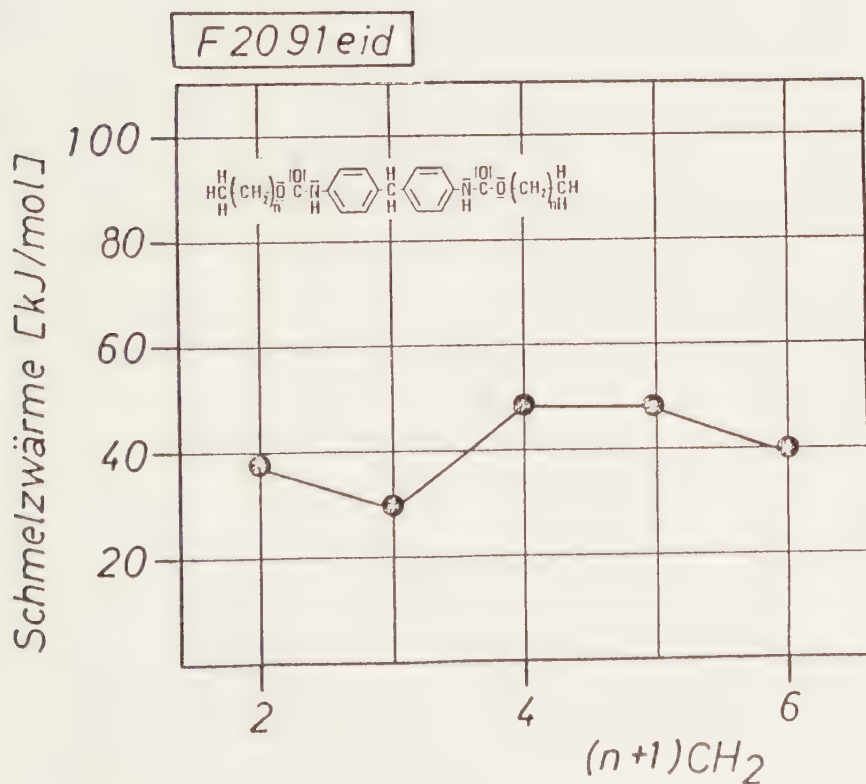


Abb.: III-40 Schmelzwärmen der Reihe: N'-MDI-N' als Funktion der Anzahl an Methylengruppen.

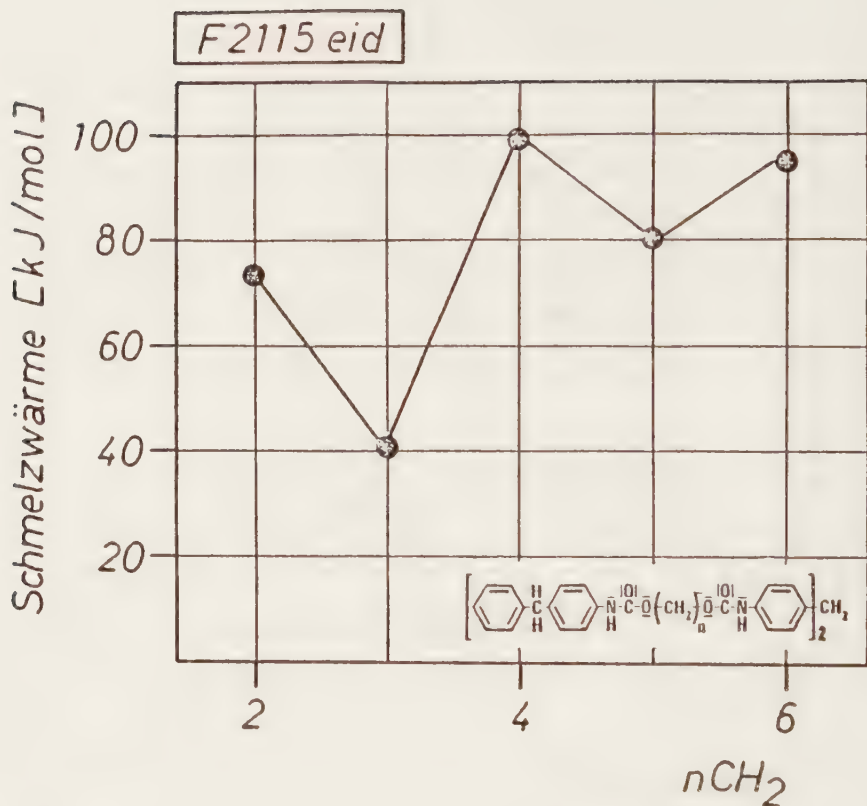


Abb.: III-42 Schmelzwärmen der Reihe: MMI-N-MDI-N-MMI als Funktion der Anzahl an Methylengruppen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei den vorliegenden Modellsubstanzen thermodynamische Eigenschaften untersucht werden konnten, die bei den entsprechenden Urethan-Polymeren, bedingt durch deren Abhängigkeit von der Verteilung des Molekulargewichtes, der Vernetzung und dem Kristallinitätsgrad u.a. nicht isoliert betrachtet und interpretiert werden konnten.

	H_m	H_m	T_m	S_m	MG
	(kJ/mol)	(J/g)	(K)	(J/mol·K)	(g/mol)
2'MDI2'	37.9	110.8	408	93	342.19
3'MDI3'	29.9	80.8	394	76	370.22
4'MDI4'	48.6	122.1	391	124	398.25
5'MDI5'	48.4	113.6	398	122	426.28
6'MDI6'	39.8	87.6	383	104	454.31
2MDI2	46.3	123.7	424	109	374.19
3MDI3	20.9	51.9	404	52	402.22
4MDI4	54.7	127.2	405	135	430.25
5MDI5	42.6	92.9	385	111	458.28
6MDI6	58.2	119.7	422	138	486.31
MMI2MDI2MMI	72.6	91.7	467	156	792.37
MMI3MDI3MMI	40.0	48.0	449	89	820.40
MMI4MDI4MMI	98.8	116.5	468	211	848.44
MMI5MDI5MMI	80.1	91.4	443	181	876.47
MMI6MDI6MMI	94.5	104.5	435	217	904.50

Tabelle III-15 *Schmelzwärmen und Temperaturen der Polyurethan-Modell-Verbindungen.*

III.2.2. Spektroskopische Messungen

Durch Vergleich der Röntgenweitwinkelstreu曲ven der Modellsubstanz MMI-4-MDI-4-MMI mit den des entsprechenden Polymeren (MDI-4)_x konnte gezeigt werden (Abschnitt III.1.3.), daß eine gute Übereinstimmung in der Nahordnung besteht. Es lag nahe, auch in den Infrarot-Spektren nach Analogien zu suchen.

a) Experimentelles

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Beckmann Spektrometer 4220 aufgezeichnet. Die Auflösung des Gerätes ist besser als 3 cm^{-1} bei 3000 cm^{-1} und besser als 1.5 cm^{-1} bei 900 cm^{-1} . Die Reproduzierbarkeit der Spektren liegt nach Herstellerangaben zwischen 4 cm^{-1} ($4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$) und 2 cm^{-1} ($2000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$).

Von den zu untersuchenden Substanzen wurden KBr-Presslinge angefertigt. Die temperaturabhängigen Messungen wurden in einem eigens gebauten Ofen durchgeführt. Durch Leermessungen wurde sichergestellt, daß sich durch die Temperiereinrichtung keine zusätzlichen Effekte ergaben.

b) Ergebnisse

Aus den spektroskopischen Untersuchungen an Amiden (14,15,16) und Urethanen (17 bis 22) lassen sich charakteristische Banden den Infrarot-Spektren der Polyurethan-Modellverbindungen zuordnen. Aus den Literaturwerten und den eigenen Messungen ergibt sich folgende Aufstellung:

cm^{-1}			cm^{-1}		
3330	m	$\nu(\text{NH})$ gebunden	1470	w	$\delta(\text{CH}_2)$
3030	w	$\nu(\text{CH})$ Aromat	1450	w	$\delta(\text{CH}_2)$
2930	w	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1440	w	$\delta(\text{CH}_2)$
2850	w	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	1320	s	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$
1700	vs	$\nu(\text{CO})$ gebunden Amide I	1250	m	$\omega(\text{CH}_2)$
1613	w	$\nu(\text{C-C})$ Aromat	1230	s	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ Amide III
1581	w		1212	w	$t(\text{CH}_2)$
1520	w		1090	vs	$\nu_{\text{as}}(\text{COOC})$
1417	s		1020	w	$\beta(\text{CH})$ Aromat
1600	s	$\delta(\text{NH})$	965	vw	$\gamma(\text{CH})$ Aromat
1540	vs	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ Amide II	820	w	$\gamma(\text{CH})$ Aromat
1490	w	$\delta(\text{CH}_2)$	770	s	$\gamma(\text{COO})$

w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark.

Tabelle: III-16 Zuordnung der wichtigsten Infrarotbanden

Die Amidbande I (Tabelle III-16) wird einer C=O Valenzschwingung zugeordnet; wenn Wasserstoffbrücken vorliegen, sollte diese nach Literaturwerten (17,18,23) bei 1718 bis 1700 cm^{-1} liegen, im anderen Falle bei 1740 bis 1735 cm^{-1} . Gemessen wurde bei allen Modellverbindungen ein Wert von $1700 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, was für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken spricht. Dieser spektroskopische Befund wird durch die Strukturbestimmung der Urethane 4MDI4 und MMI-4-MDI-4-MMI (Abschnitt III.1.) bestätigt. Bei einigen Substanzen (Abb.: III-44 bis 58) wurde eine Aufspaltung dieser Bande beobachtet. H. Ishihara (17) berichtet bei der spektroskopischen Untersuchung von Polymeren aus MDI und Diolen steigenden Methylengehalts von eben dieser Aufspaltung der Amide-I-Bande und führt diese auf unter-

schiedlich stark gebundene N-H C=O Brücken zurück. Bei den synthetisierten Urethanen war kein Zusammenhang zwischen dem Ordnungszustand oder der systematischen Änderung der Schmelzwärmen (Abschnitt III.2.1) und der Bandenaufspaltung zu erkennen, so daß auf eine weitergehende Deutung verzichtet wird.

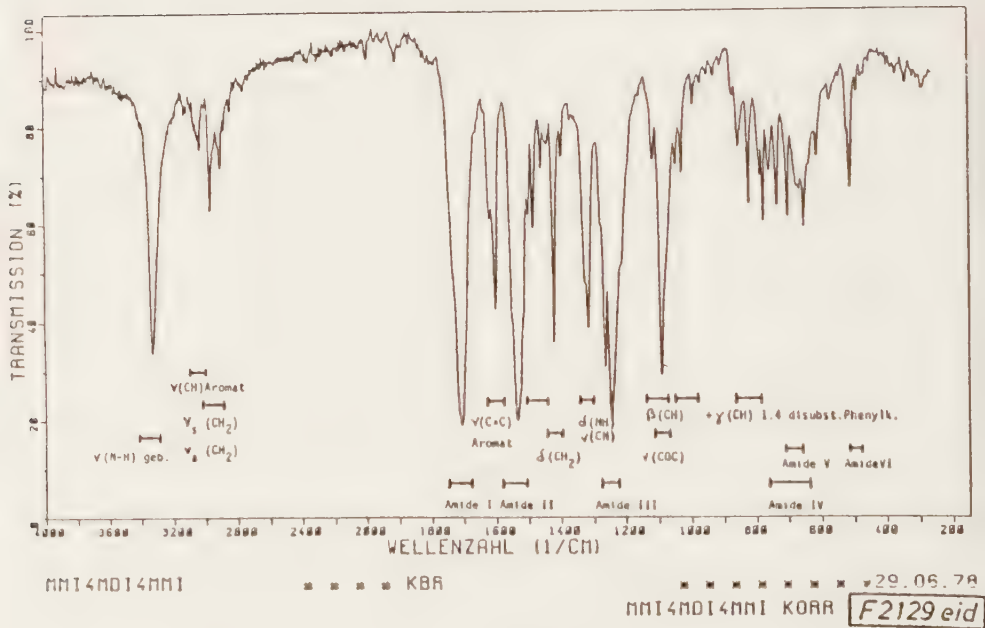


Abb.: III-43 Infrarotspektrum von MMI-4-MDI-4-MMI mit Bandenzuordnung

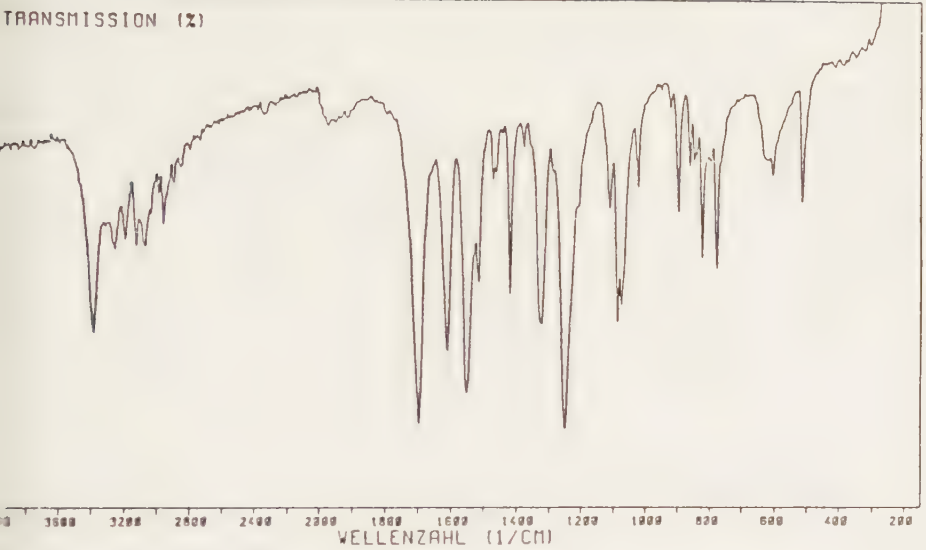


Abb.: III-44 IR-Spektrum

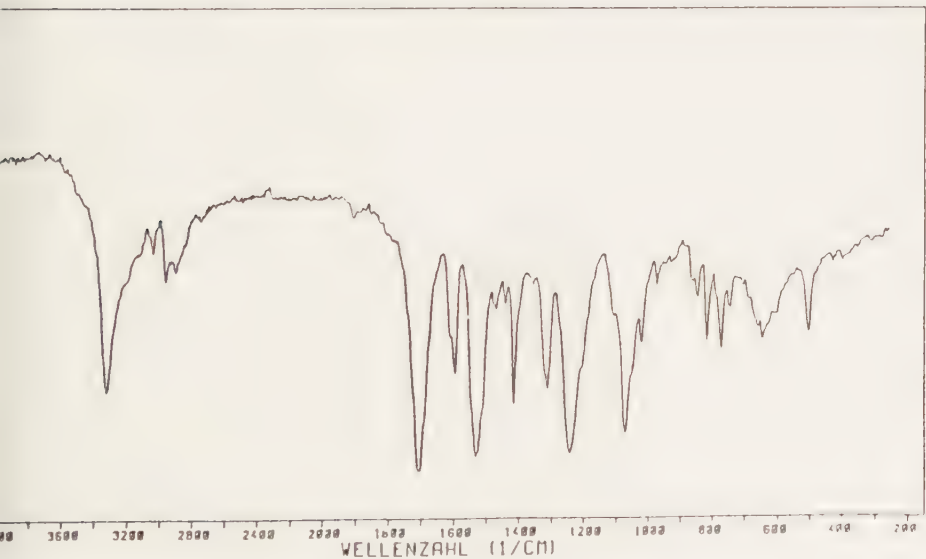
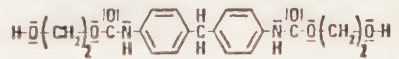
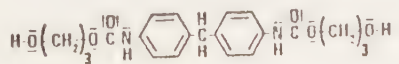


Abb.: III-45 IR-Spektrum



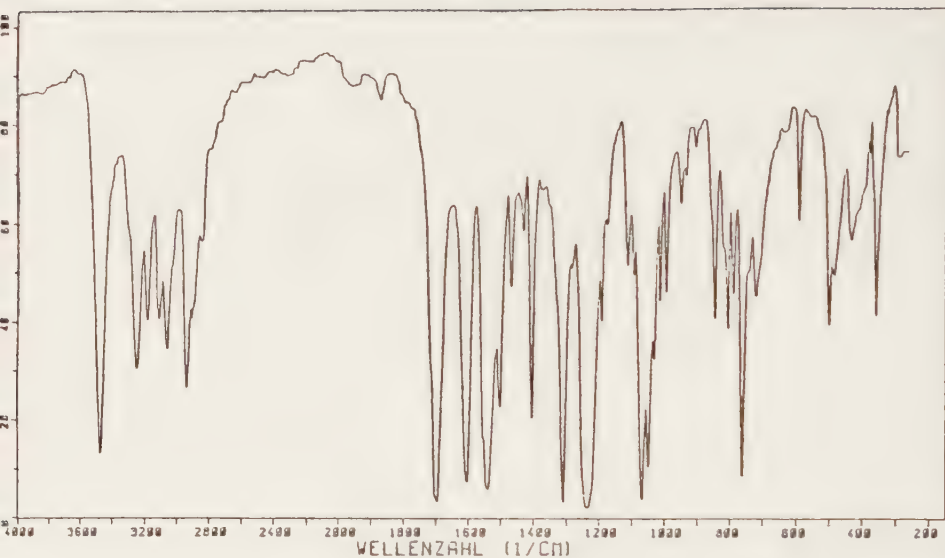


Abb.: III-46

IR-Spektrum

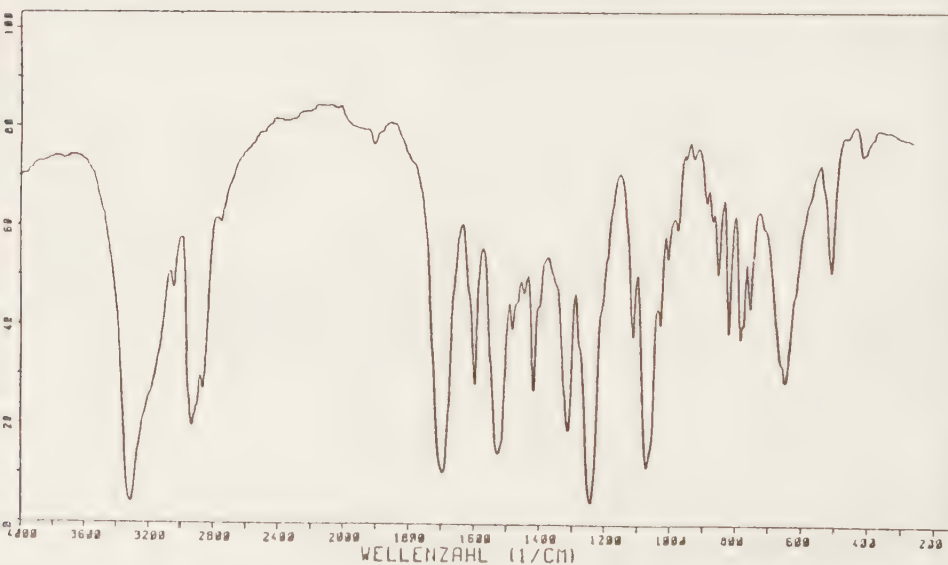
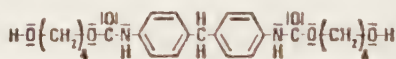
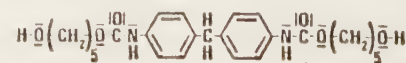


Abb.: III-47

IR-Spektrum



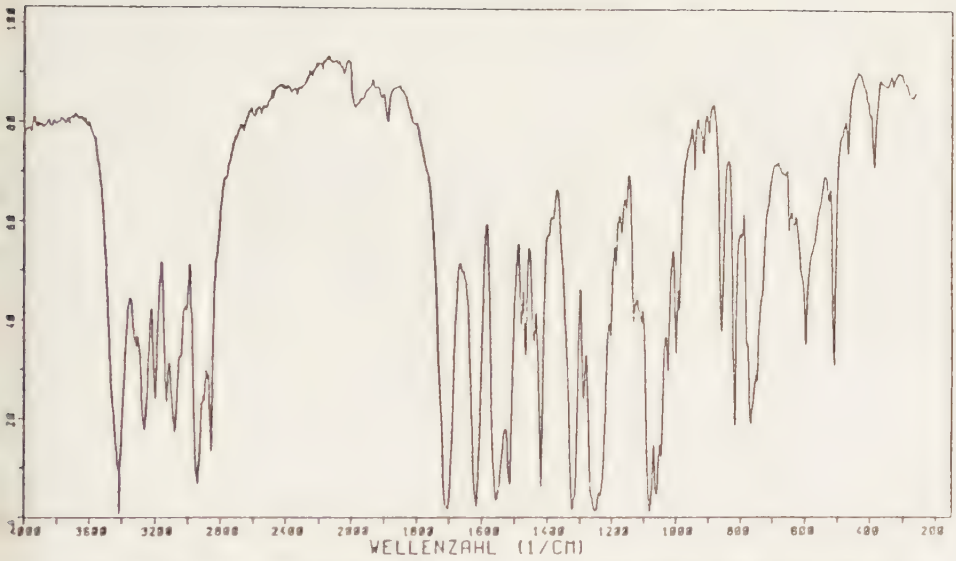


Abb.: III-48

IR-Spektrum

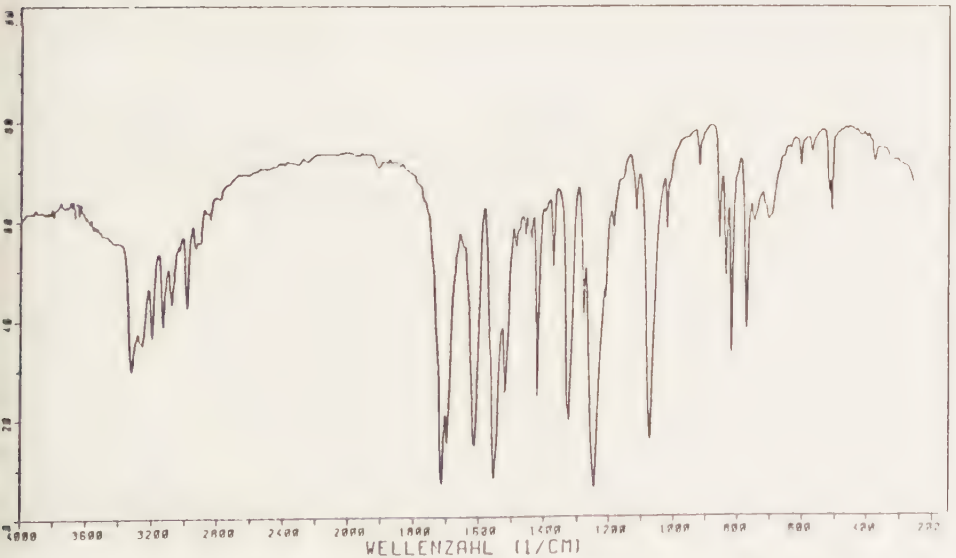
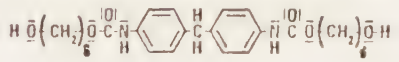
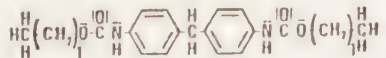


Abb.: III-49

IR-Spektrum



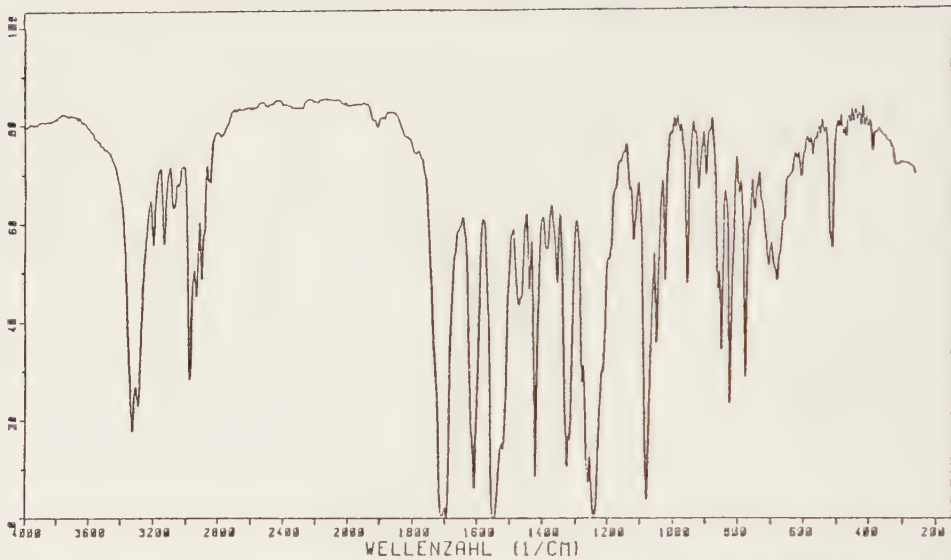


Abb.: III-50 IR-Spektrum

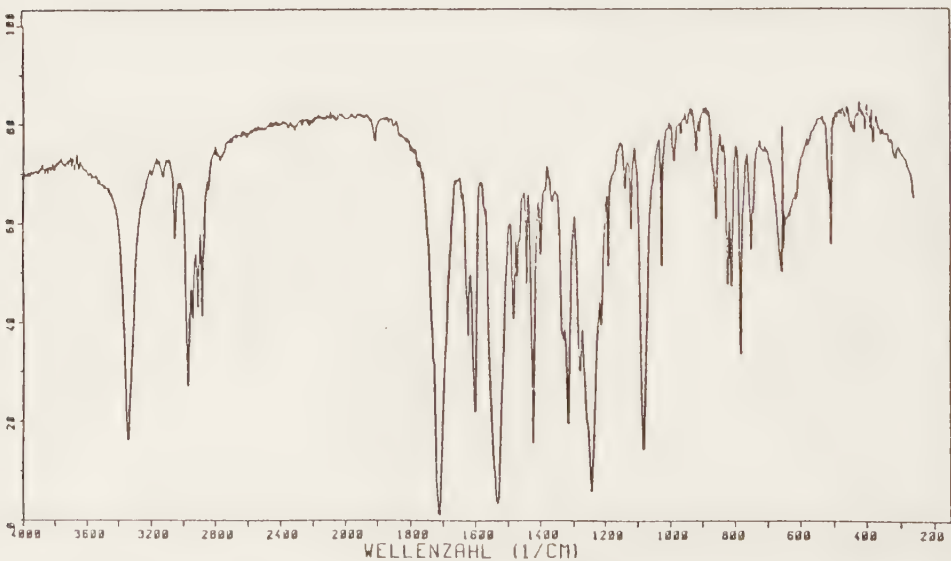
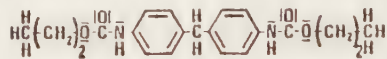
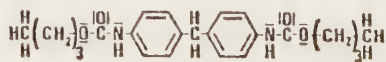


Abb.: III-51 IR-Spektrum



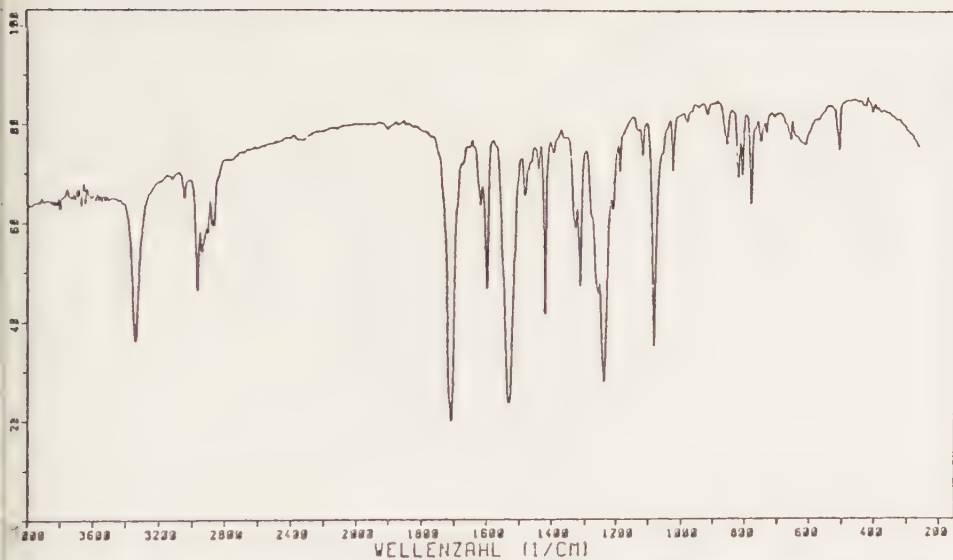


Abb.: III-52 IR-Spektrum

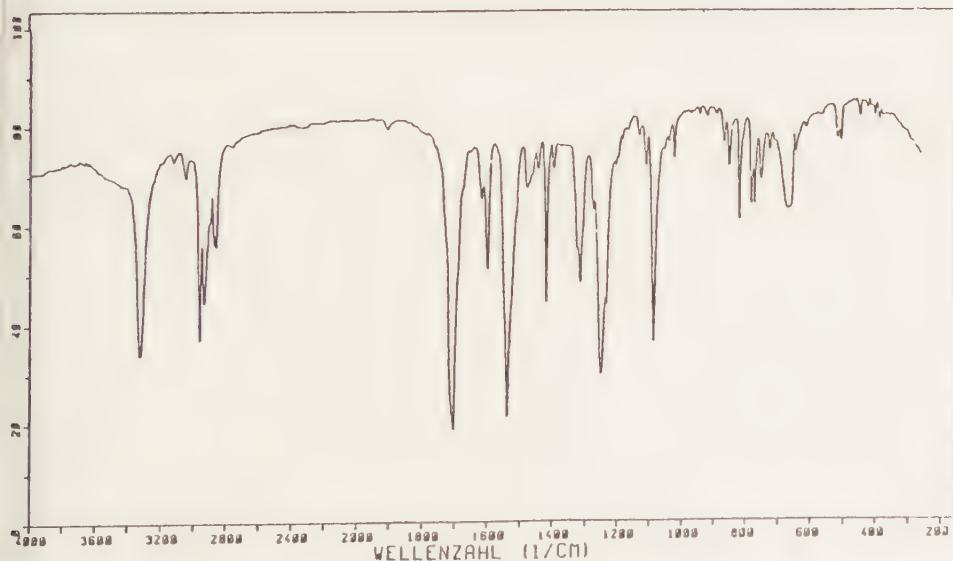
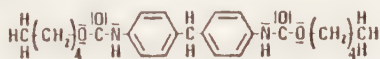
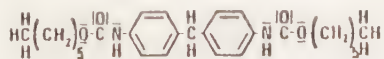


Abb.: III-53 IR-Spektrum



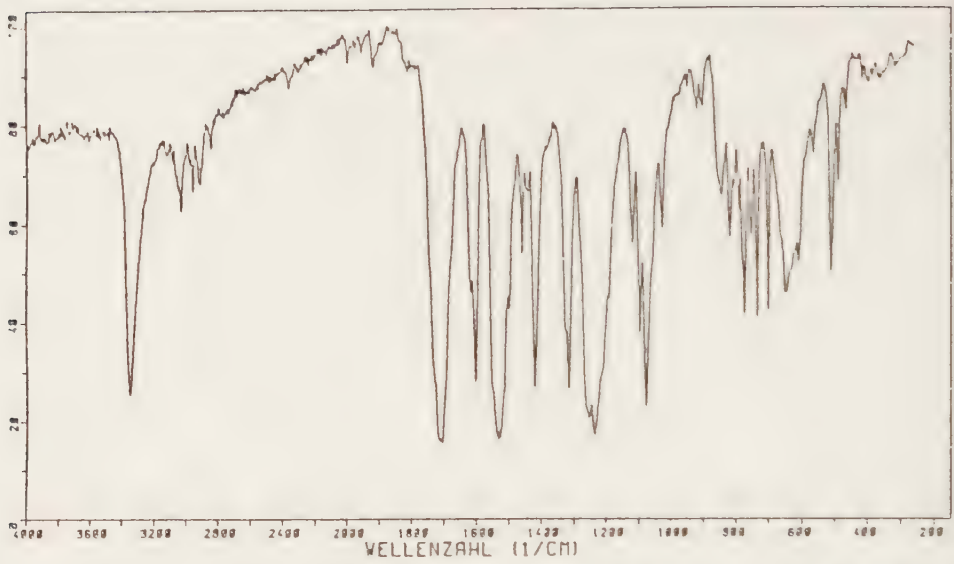


Abb.: III-54 IR-Spektrum

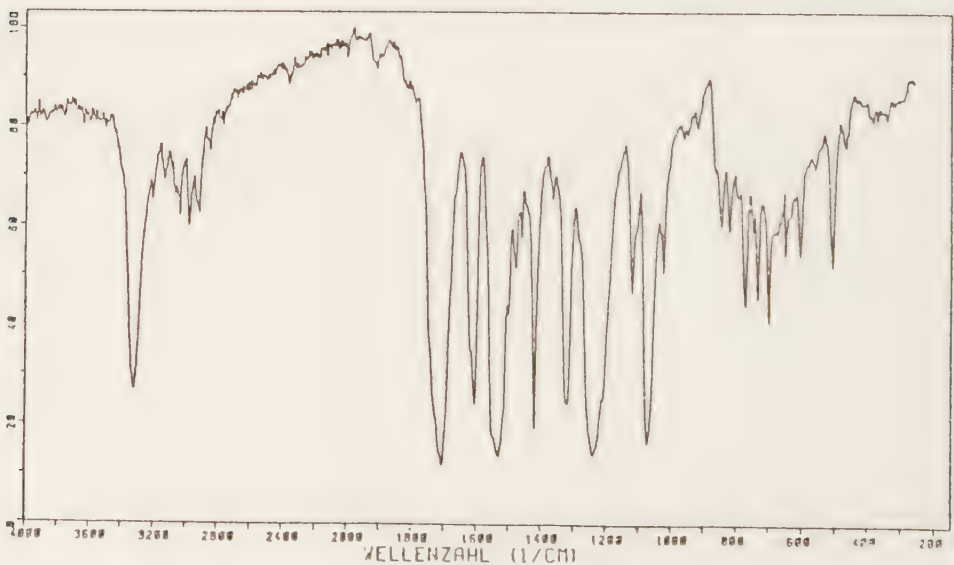
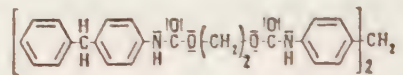
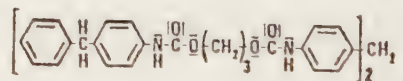


Abb.: III-55 IR-Spektrum



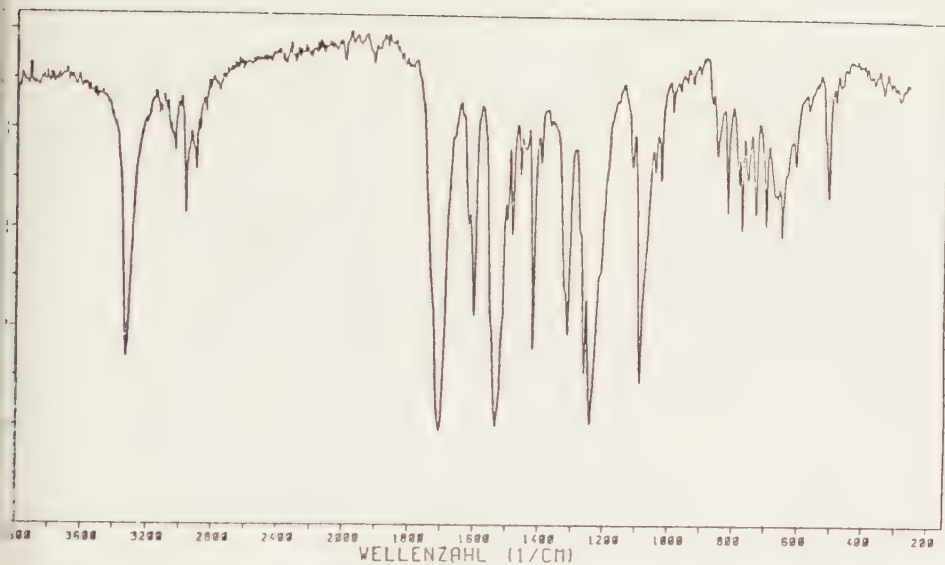


Abb.: III-56 IR-Spektrum

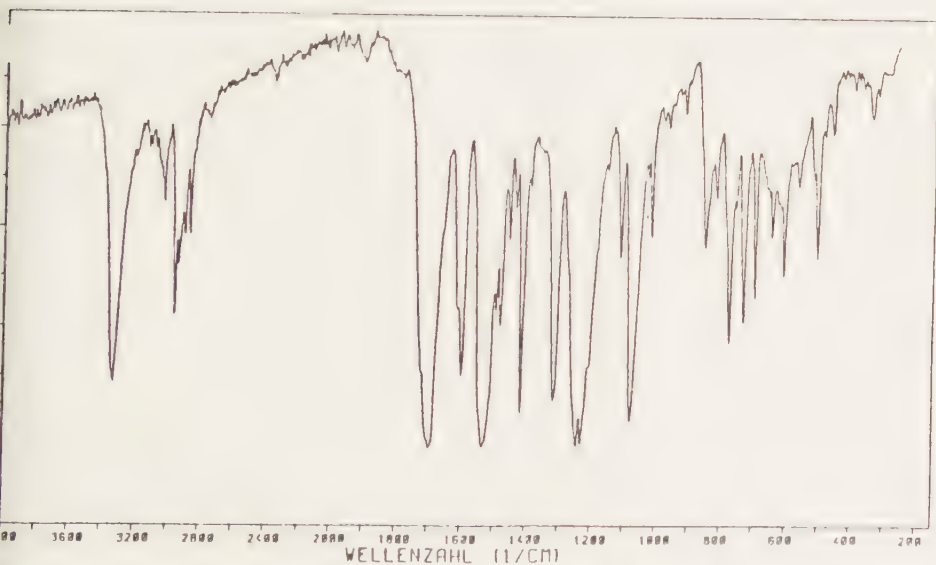
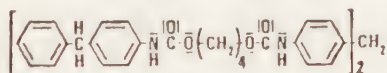
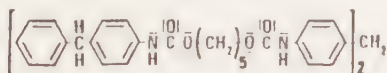


Abb.: III-67 IR-Spektrum



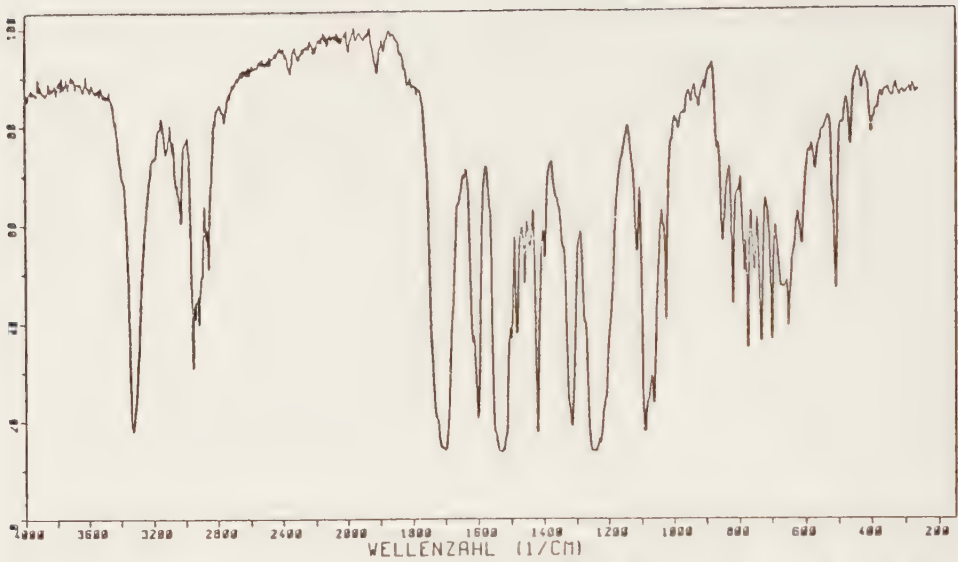


Abb.: III-58 IR-Spektrum

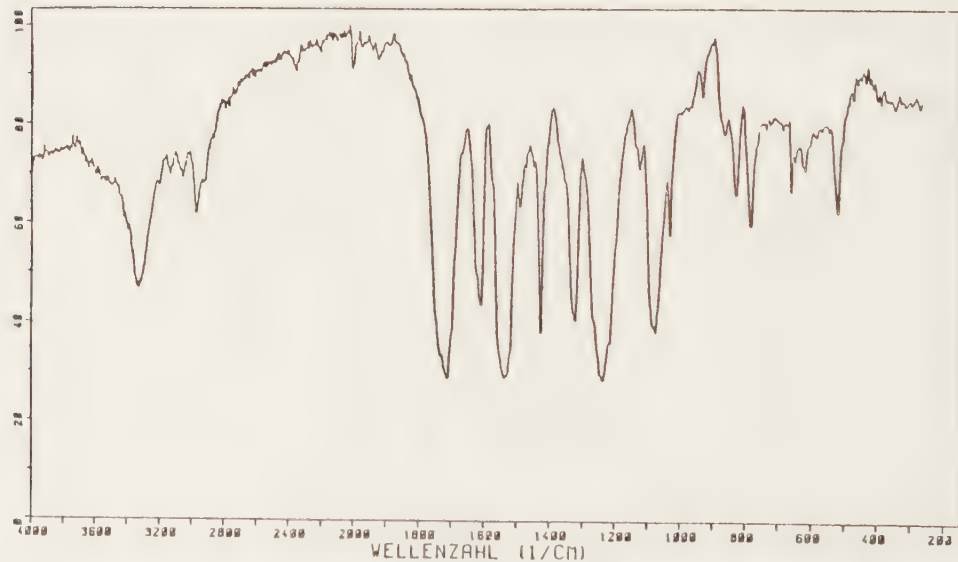
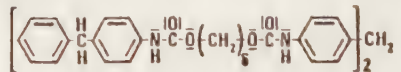
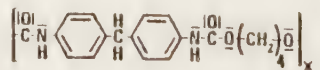


Abb.: III-59 IR-Spektrum



Bei fast allen im festen Zustand untersuchten Amiden (22) beobachtet man eine starke Bande um 1550 cm^{-1} . Die verbreitetste Erklärung ist die einer N-H Deformationsschwingung; dafür spricht deren Fehlen bei tertiären Amiden und die Schwächung der Bande durch einen Deuteriumaustausch. Dagegen sprechen widersprüchliche Messungen (17,18,24) mehr für eine Mischschwingung aus N-H Bending und C-N Stretching. Eigene temperaturabhängige Messungen (siehe unten) bestätigen eher die letztere Deutung der Amide-II-Bande, die bei allen Verbindungen im Bereich zwischen 1530 und 1560 cm^{-1} lag.

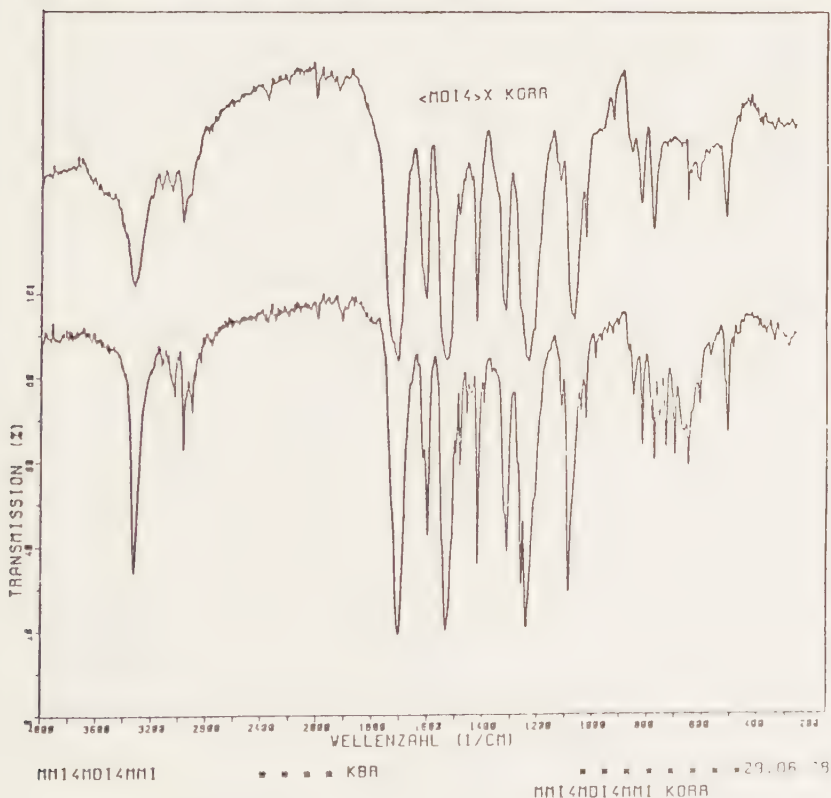


Abb.: III-60 Vergleich der IR-Spektren (MD14)_x und MM1-4-MDI-4-MM1

Die Röntgenweitwinkelaufnahmen des Polymeren aus MDI und Butandiol und die des entsprechenden Oligomeren MMI-4-MDI-4-MMI (Abb. III-30) zeigten eine gute Übereinstimmung, was auch in der obigen Gegenüberstellung der IR-Spektren beider Substanzen festzustellen ist (Abb. III-60). Die Halbwertsbreiten der Banden sind erwartungsgemäß bei dem nur teilkristallinen Polymeren (siehe Abschnitt III.1.3.) größer als bei dem kristallinen Oligomeren. Betrachtet man die weiteren Verbindungen der homologen Reihe:

	<u>Halbwertsbreite</u> <u>der NH-Bande</u> (cm^{-1})	<u>Bandenlage</u> (cm^{-1})
MMI2MDI2MMI	72	3350
MMI3MDI3MMI	96	3320
MMI4MDI4MMI	64	3330
MMI5MDI5MMI	80	3330
MMI6MDI6MMI	88	3326
(MDI4) _x teilkkr.	160	3328

Tabelle III-17 *Halbwertsbreiten und Lagen der NH-Bande in der homologen Reihe MMI-N-MDI-N-MMI.*

und vergleicht deren Halbwertsbreiten (wie in der obigen Tabelle III-17 am Beispiel der NH-Bande) mit den Pulveraufnahmen in den Abbildungen III-23 bis 26, so zeigen die IR-Spektren ebenso wie die Streukurven einen unterschiedlich amorphen Anteil der Substanzen.

Bei der Diskussion der Schmelzwärmen war angenommen worden (Abschnitt III.2.1.), daß diese durch die Nebervalenzkräfte der Wasserstoffbrückenbindungen maßgeblich bestimmt werden. In diesem Zusammenhang wurde das temperaturabhängige Verhalten der NH-Schwingungsbande untersucht, die Ergebnisse sollen am Beispiel des 6MDI6 diskutiert werden.

F2149eid

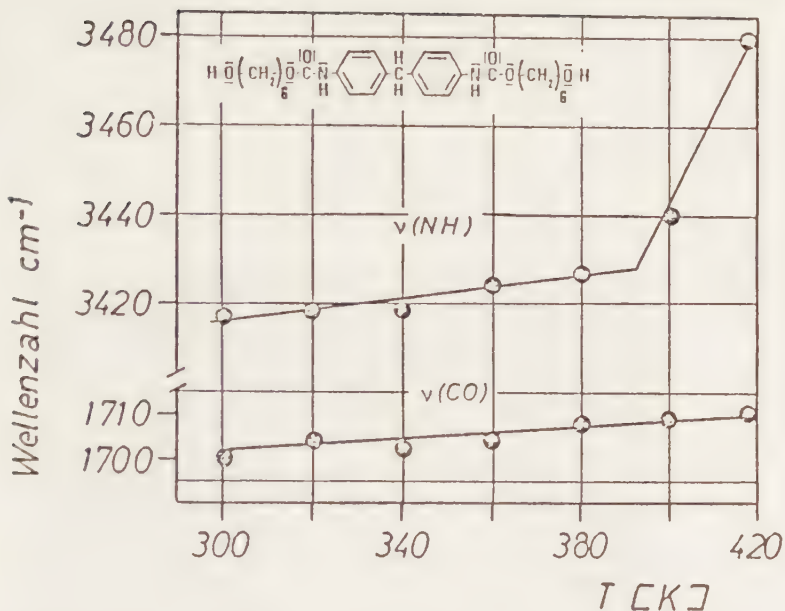


Abb.: III-61 Verschiebung der NH und CO-Schwingungsbanden in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel der Verbindung 6MDI6.

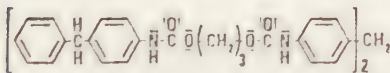
Wie die Abbildung III-61 zeigt, werden die NH und CO-Schwingungsbanden mit steigender Temperatur zu höheren Wellenzahlen verschoben, im Schmelzbereich werden die Wasserstoffbrücken stärker gelockert, die NH-Bande steigt um ca. 60 cm^{-1} unter Verbreiterung an, ist bis zur Zersetzung der Probe zu erkennen. Die Amidbanden II und III zeigen dagegen keine ausgeprägte Frequenzverschiebung, was durch die Überlagerung zweier Schwingungen (NH und CN) erklärt werden kann, so daß die Bindungslockerung der Nebenvalenzen nicht beobachtet wird.

III.3. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an an den Polyurethan-Modellsubstanzen.

Kühlt man Polyurethan-Folien aus der Schmelze langsam ab, so beobachtet man eine partielle Eintrübung, die auf eine Überstruktur, die so genannten Sphärolithe, zurückzuführen ist. Es war von Interesse festzustellen, ob bereits die niedermolekularen Modell-Verbindungen eine solche, über die Ordnung des Kristallgitters hinausgehende Struktur zeigen. Aus diesem Grunde wurden Messungen an einem Polarisationsmikroskop durchgeführt.

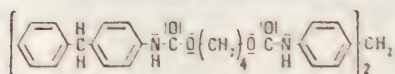
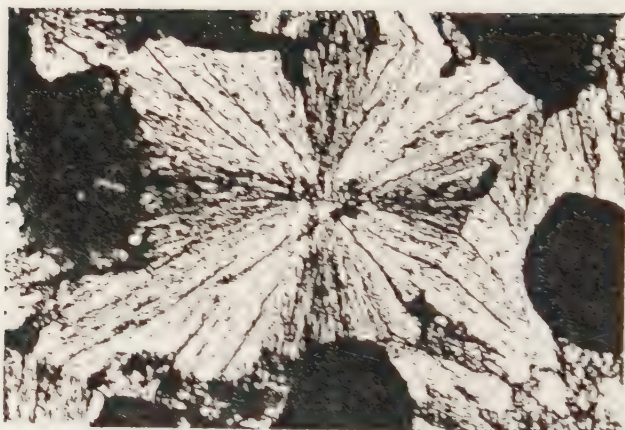
Flüssigkeiten sind in der Regel optisch isotrop und lassen sich durch einen skalaren, von Temperatur und Wellenlänge abhängigen Brechungsindex beschreiben. Bei optisch anisotropen Stoffen benötigt man dagegen drei Hauptbrechungsindizes n_x , n_y , n_z . So weisen beispielsweise Kristalle von Makromolekülen in Richtung der Kette einen höheren Brechungsindex und damit eine kleinere Lichtgeschwindigkeit auf, als senkrecht dazu. Die mathematische Beschreibung erfolgt durch ein dreiachsiges Ellipsoid, die sog. Indicatrix. Sphärolithe zeigen nun im polarisierten Licht zwischen zwei gekreuzten Nicols das von Interferenz-Effekten stammende Malteserkreuz. Die Auslöschungen erfolgen nur an den Stellen, wo die optische Achse der anisotropen Teilchen parallel zur Polarisationssebene des Polarisators oder des Analysators ist. Damit gibt es vier mögliche Positionen der Indicatrix für Auslöschungen. Man unterscheidet nun weiterhin zwischen positiven und negativen Sphärolithen, je nachdem ob die großen Brechungsindizes in radialer oder in tangentialer Richtung liegen.

Die Abbildungen III-62 bis 64 zeigen die typische Form und radiale Symmetrie von Sphärolithen der homologen Reihe: MMI-N-MDI-N-MMI, die zwischen zwei Glasplatten kristallisiert wurden. Die Auslöschungen zwischen den gekreuzten Nicols ergeben das bekannte Malteserkreuz.



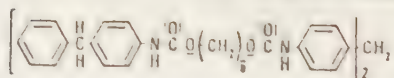
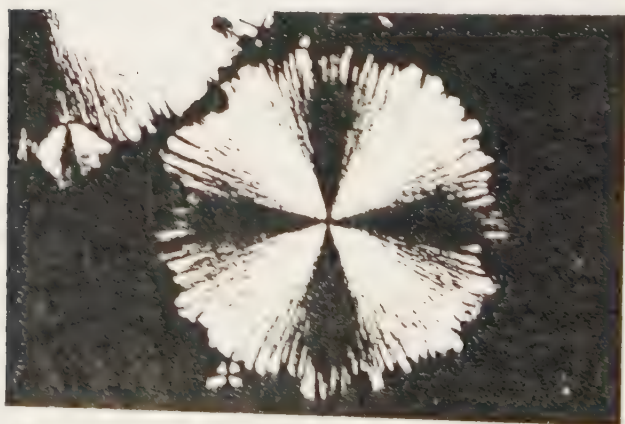
$5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Abb.: III-62 Sphärolithe der Verbindung: MMI3MDI3MMI



10^{-3} cm

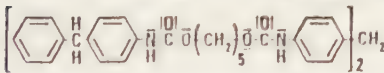
Abb.: III-63 Sphärolithe der Verbindung: $\text{NMI} \cdot \text{NMI} \cdot \text{NMI}$



$5 \cdot 10^{-3}$ cm

Abb.: III-64 Sphärolithe der Verbindung: $\text{NMI} \cdot \text{NMI} \cdot \text{NMI}$

Die Verbindung MM15MDI5MMI kristallisierte als unregelmäßig geformte Dendrite, die entstehen, wenn die Brutto-Wachstumsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen unterschiedlich groß ist.



10^{-3} cm

Abb.: III-65 Dendrite der Verbindung: MM15MDI5MMI

Kann die Kristallisation dagegen ungestört d.h. ohne den Einschluß zwischen zwei Glasplatten erfolgen, so wachsen die Sphärolithe linsenförmig, wie in den Abbildungen III-66 und 67 zu sehen ist. Das obere Bild ist in unpolarisiertem Licht aufgenommen worden.

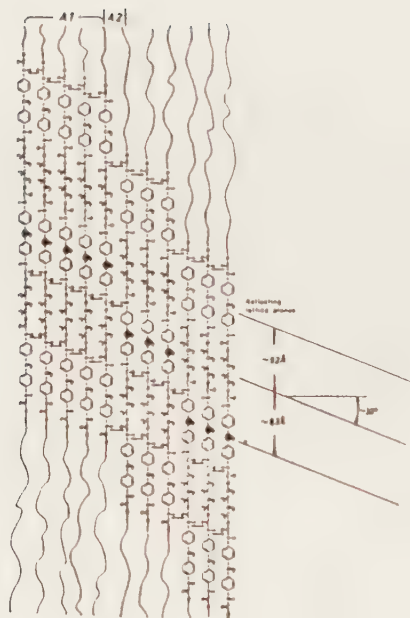


Abb.: IV-2 Gestaffelte Anordnung benachbarter Moleküle nach Bonart (27).

Wie eine einfache Abschätzung ergibt, müßten nach diesem Strukturvorschlag benachbarte Ketten einen Abstand von 2 bis 2.5 Å aufweisen (siehe dazu die Abbildung IV-5), was zu einer Überschneidung der Ketylsauerstoffe mit den an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Wasserstoffatome führen würde.

Kürzlich veröffentlichten J. Blackwell und K.H. Gardner (28) einen weiteren Strukturvorschlag für dieses Polyurethan, der aus der Röntgenstrukturanalyse einer Modellsubstanz aus Methanol und MDI entwickelt wurde:

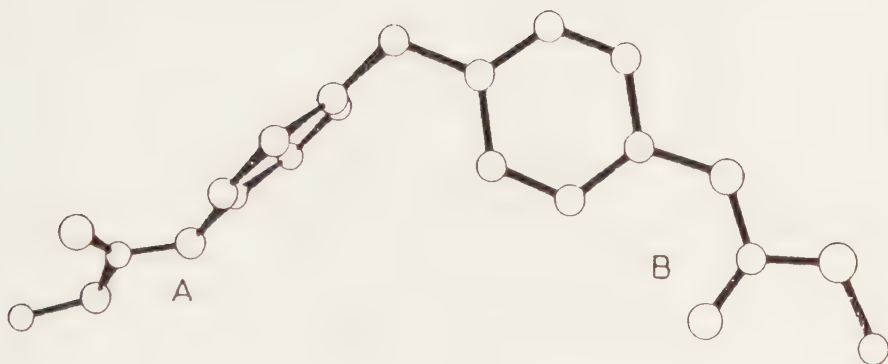


Abb.: IV-3 Struktur eines Urethans aus Methanol und MDI nach Blackwell und Gardner (28).

Im Gegensatz zu der in Abschnitt III. diskutierten Konformation der Verbindung 4MDI4 stehen hier die die Phenylringe senkrecht zueinander. Aus diesem Urethan leiteten sie einen Strukturvorschlag für das Polymere aus MDI und Butandiol ab:

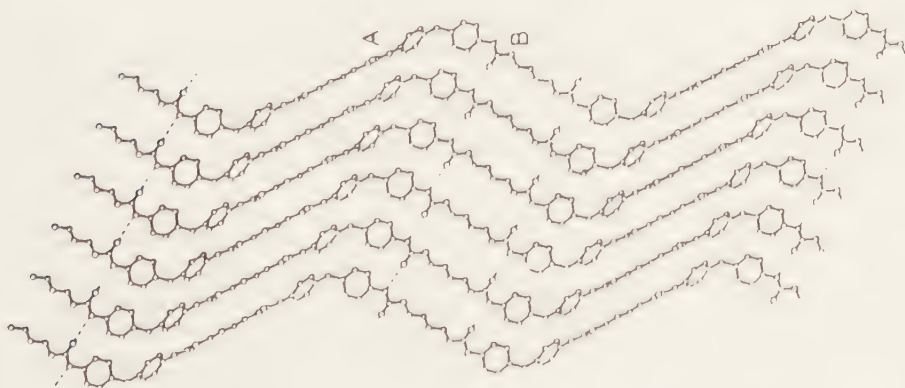


Abb.: IV-4 Strukturvorschlag für das Polymere $(4MDI)_n$ nach Blackwell und Gardner (28).

Als Elementarzellenparameter des Polymeren schlagen die Autoren vor:

$$\begin{array}{ll} a = 5.2 \text{ \AA} & \alpha = 115^{\circ} \\ b = 4.8 \text{ \AA} & \beta = 121^{\circ} \\ c = 35.0 \text{ \AA} & \gamma = 85^{\circ} \end{array}$$

Aus diesen Daten läßt sich ein Volumen der Elementarzelle von $V = 669.02 \text{ \AA}^3$ und eine röntgenographische Dichte von 1.69 g/cm^3 berechnen. Die Dichte von amorphen Proben (Granulat) betrug nach eigenen Messungen $d = 1.01 \text{ g/cm}^3$, die von verstreckten Fäden des gleichen Materials 1.20 g/cm^3 (der daraus berechnete Kristallinitätsgrad beträgt 28%).

Aus eigenen Messungen an Modellverbindungen der homologen Reihe: MMI-N-MDI-N-MMI wurde im Abschnitt III ein Vorschlag für die Struktur des oben diskutierten Polyurethans entwickelt. Hiernach werden als Elementarzellenparameter vorgeschlagen:

$$\begin{array}{ll} a = 5.3 \text{ \AA} & \beta = 95^{\circ} - 100^{\circ} \\ b = 9.1 \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^{\circ} \\ c = 35. \text{ \AA} & \text{2 Ketten mit je zwei Monomereinheiten in} \\ & \text{der monoklinen Zelle.} \end{array}$$

Das Zellvolumen beträgt $V = 1713 \text{ \AA}^3$, die daraus berechnete röntgenographische Dichte $d = 1.32 \text{ g/cm}^3$. Dem gegenüber wurde die Dichte der teilkristallinen Polymerfäden zu 1.20 g/cm^3 gemessen, was einen Wert für die Kristallinität von 51% ergibt.

Die Abbildung IV-5 zeigt, daß die gestaffelte Anordnung benachbarter Moleküle einen Winkel von 95° bis 100° bewirkt. Eine einfache Berechnung mit der Länge der a-Achse von $5.3 \text{ \AA}$, den C=O und N-H Bindungslängen von 1.22 bzw. $1.0 \text{ \AA}$ ergibt einen Wasserstoffbrückenabstand von $2.1 \text{ \AA}$, der auch bei der Modellverbindung 4MDI4 (Abb.: III-3) einen ähnlichen Wert von $1.97 \text{ \AA}$ aufwies.

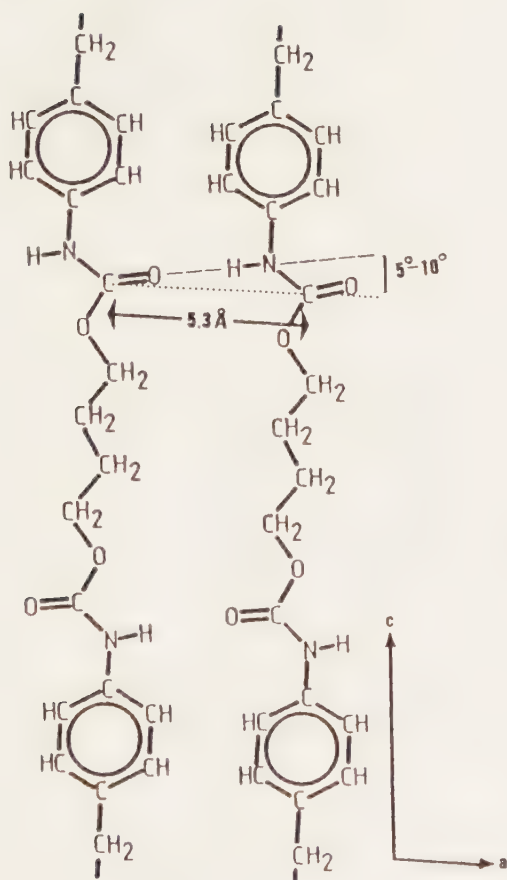


Abb.: JV-5

Blick in Richtung der b-Achse auf eine Monomer-Einheit der Verbindung MMI-4-MDI-4-MMI. Durch die Staggerung zweier benachbarter Ketten im Abstand von 5.3 Å berechnet sich der Winkel β zu 95 bis 100°.



Abb.: IV-6 Projektion der Elementarzelle des Polyurethans $(4MDI)_n$ auf die *ca*-Ebene.

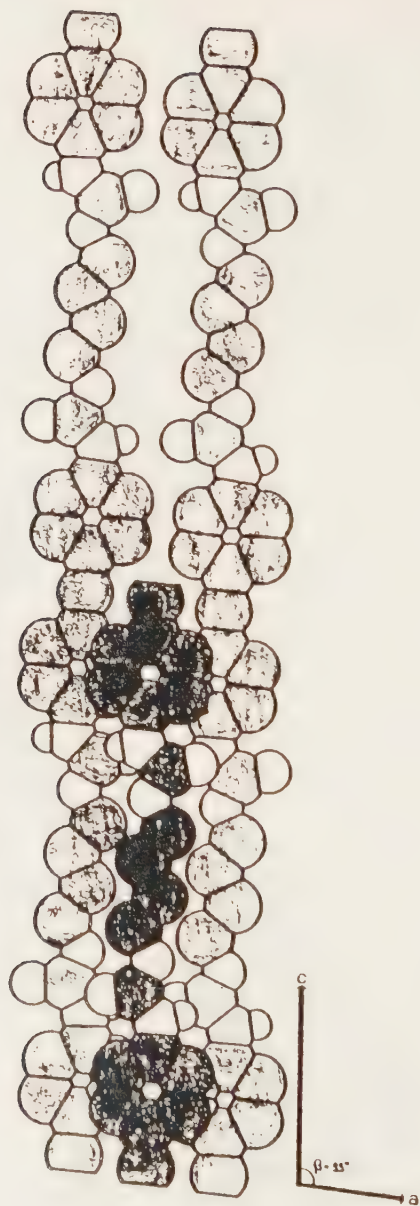


Abb.: IV-7 Projektion der Elementarzelle des Polyurethans (4MDI)_n auf die *cb*-Ebene.

Die Abbildungen IV-6 und IV-7 zeigen die Projektionen der Elementarzelle auf die ca- bzw. cb-Ebene, die Anordnung ist die einer dichtesten Packung. Die auf Lücke liegenden Ketten sind etwas gegen die darunterliegenden Moleküle verdreht, so daß keine c-Zentrierung vorliegt, wie es bei der Modellverbindung MMI4MDI4MMI (Abschnitt III) mit deren systematischen Auslöschungen der Fall ist.

Eine Berechnung der Strukturfaktoren und Intensitäten des Polymeren aus Daten der Modellverbindung ergibt starke Reflexe bei:

$d_{\text{ber.}}$ (Å)	(H K L)	$d_{\text{gem.}}$ (Å)
8.06	0 1 2	7.9
	0 1 $\bar{2}$	
5.27	1 0 $\bar{2}$	5.1
4.41	1 1 $\bar{3}$	4.3
4.39	1 1 2	
4.19	1 1 3	4.0
4.09	1 0 5	
4.04	0 2 4	
3.97	1 1 4	
3.93	0 1 8	
3.81	0 2 5	3.8

Diese Interferenzen werden bei Streuversuchen an teilkristallinem Granulat (Abb.: III-30), wie auch an Fasern (Abb.: III-32) beobachtet und entsprechen Netzebenen mit einer hohen Massebelegung, wie es für den Reflex (012) bzw. (01 $\bar{2}$) in der Abbildung III-35 gezeigt wurde. Trotz der guten Übereinstimmung der Röntgenmessungen an Modellverbindung und teilkristallinem Granulat, war es bisher nicht möglich, die Texturaufnahmen orientierter Fäden aus den obigen Daten widerspruchsfrei zu indizieren. Je nach der Art der Vorbehandlung zeigen diese PU-Fäden ein gänzlich verschiedenes Kleinwinkeldiagramm, selbst die Reflexlagen springen aus bisher ungeklärter Ursache unter Beibehalten der Weitwinkelreflexlagen von einer Äquator zu einer Meridianlage, wenn die Temperbedingungen geändert werden:

<u>Temperbedingungen:</u>	<u>d/(Å)</u>	<u>Reflexlage:</u>	<u>Bemerkungen:</u>
		Å = Äquator M = Meridian	
unbehandelt	46.0	Å	scharf, hohe Int.
	32.5	Å	scharf, hohe Int.
	28.9	Å	diffuser Debye-Kreis
	23.2	Å	diffuser Debye-Kreis
	15.1	Å	geringe Int.
ohne Last getempert	27.3	Å, M	Debye-Kreis
mit Last getempert	26.8	Å	Debye-Kreis hoher Int.
	25.9	M	hohe Intensität
	12.8	M	Sichel ger. Int.

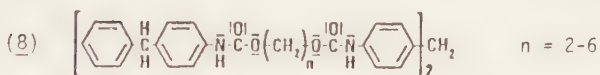
Außerdem vermittelten die untersuchten Texturaufnahmen den Eindruck, daß c- und Faserachse nicht übereinstimmen, wofür u.a. das Ausbleiben von (hk0) Reflexen auf dem Äquator spräche.

Ein möglicher Lösungsweg könnte darin bestehen, daß Streuversuche an Fäden in einer Streckvorrichtung unter Variation des Dehnungsverhältnisses und der Temperatur durchgeführt und so die Übergänge zwischen den oben geschilderten Diagrammen erfaßt werden können.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeiten zeigen, daß der Weg, über Modellverbindungen Struktur und physikalische Eigenschaften von Polyurethan zu untersuchen, erfolversprechend ist. So ist es gelungen auf diese Weise thermodynamische, spektroskopische und Strukturdaten zu sammeln, die das Verständnis des Polymeren erleichtern.

V. Zusammenfassung

- (1) Es wurden folgende Modellverbindungen zur Untersuchung der Struktur und physikalischen Eigenschaften von Polyurethanen synthetisiert:



- (2) Messungen mit der Methode der Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) zeigten, daß die Schmelztemperaturen der Modellverbindungen innerhalb der homologen Reihen (4), (6), (8) mit zunehmendem Anteil an Methylengruppen abfallen, der Grund dürfte in der größeren Beweglichkeit dieser Gruppen gegenüber den starren Diphenylsystemen liegen. Die Schmelzwärmen der Reihe (8) mit jeweils vier Urethangruppen liegen doppelt so hoch wie die der Verbindungen (4) und (6) mit zwei Urethangruppen. Der Unterschied rührt von der Kohäsionsenergie der zusätzlichen zwei Wasserstoffbrückenbindungen der Urethane (8) her. Die Verbindungen mit ungerader Anzahl an Methylengruppen weisen innerhalb einer homologen Reihe niedrigere Schmelzwärmen auf, die ebenso kleineren, gemessenen Dichten deuten auf eine weniger günstige Packungsmöglichkeit hin.
- (3) Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (4) mit vier Methylengrup-

pen ergab die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Auffallend ist, daß sich die endständigen Hydroxylgruppen zwischen die Urethangruppen zweier benachbarter Moleküle schieben und so die Wasserstoffbrücken über drei Moleküle verlaufen.

- (4) Durch Röntgenstreuung an Kristallpulver und Elektronenbeugung an Einkristallblättchen konnten die Elementarzellenparameter der Modellverbindung (8) mit vier Methylengruppen bestimmt werden:

$$\begin{array}{ll} a = 5.4 \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ \\ b = 9.1 \text{ \AA} & \beta = 95 - 100^\circ \\ c = 35.0 \text{ \AA} \end{array}$$

Die monokline Zelle ist c-Zentriert und enthält 2 Moleküle.

Die möglichen Raumgruppen sind: $C2$, Cm , $C2/m$. Durch ein "trial and error" Verfahren wurde eine Strukturannahme verfeinert, die berechneten Streukurven mit den gemessenen in Übereinstimmung gebracht.

Die Streudiagramme der Homologen der Reihe (8) zeigen mit Zunahme an Methylengruppen einen Anstieg des (001) Reflexes von 40 auf 48 $\text{\AA}$, was gut mit den berechneten Längen gestreckter Moleküle übereinstimmt.

- (5) Die Streuversuche an Polyurethanen auf der Basis von Butandiol und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat ergaben Röntgenweitwinkeldiagramme, die vergleichbar mit denen der entsprechenden Modellverbindung (8) waren. Aus den kristallographischen Daten des Oligomeren wurden die Elementarzellenparameter des Polymers berechnet:

$$\begin{array}{ll} a = 5.3 \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ \\ b = 9.1 \text{ \AA} & \beta = 95 - 100^\circ \\ c = 35.0 \text{ \AA} \end{array}$$

Die Streukurve wurde berechnet und mit der gemessenen verglichen.

- (6) Die niedermolekularen Verbindungen der Reihe (8) zeigen nach einer Kristallisation aus der Schmelze eine Überstruktur, die sog. Sphärolithe, die auch an Polyurethanen beobachtet werden konnten.

VI. Literaturverzeichnis

- (1) O. Bayer, Angew. Chem. 59 (1947) S. 257
- (2) D. Dieterich, S. Petersen, Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe 27 (1974) S. 467
- (3) H. Oertel, Chemiker Zeitung 98 (1974) S. 344
- (4) R. Bonart, J. Macromol. Sci.-Phys. B2 (1968) S. 115
- (5) L. Morbitzer, R. Bonart, Kolloid-Z. u. Z. Polymer 232 (1969) S. 764
- (6) R. Bonart, L. Morbitzer, H. Rinke, Kolloid-Z. u. Z. Polymer 240 (1970) S. 807
- (7) R. Bonart, L. Morbitzer, Kolloid-Z. u. Z. Polymer 241 (1970) S. 909
- (8) H. Hespe, E. Meisert, U. Eisele, L. Morbitzer, W. Goyert, Kolloid-Z. u. Z. Polymer 250 (1972) S. 797
- (9) C. E. Wilkes, C. S. Yusek, J. Macromol. Sci.-Phys. B7 (1973) S. 157
- (10) R. Bonart, E. H. Müller, J. Macromol. Sci.-Phys. B10 (1974) S. 177
- (11) R. Bonart, E. H. Müller, J. Macromol. Sci.-Phys. B10 (1974) S. 345
- (12) R. Bonart, L. Morbitzer, E. H. Müller, J. Macromol. Sci.-Phys. B9 (1974) S. 447
- (13) G. Müller-Riederer, R. Bonart, Progr. Colloid u. Polymer Sci. 62 (1977) S. 99
- (14) R. L. Jones, Spectrochim. Acta 22 (1966) S. 1555
- (15) R. L. Jones, Spectrochim. Acta 20 (1964) S. 1879
- (16) I. Suzuki, M. Tsuboi, T. Shimanouchi, S. Mizushima, Spectrochim. Acta 16 (1960) S. 471
- (17) H. Ishihara, I. Kimura, K. Saito, H. Ono, J. Macromol. Sci.-Phys. B10 (1974) S. 591
- (18) W. J. Macknight, M. Yang, J. Polymer Sci. Symposium 42 (1973) 817
- (19) R. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper, ACS Pol. Preprints 11 (1970) S. 867
- (20) G. M. Estes, R. W. Seymour, S. L. Cooper, Macromolecules 4 (1971) S. 452

- (21) G. M. Estes, R. W. Seymour, S. L. Cooper, ACS Pol. Preprints 11 (1970) S. 516
- (22) Yu. M. Boyarchuk, L. Ya. Roppoport, V. N. Nikitin, N. P. Apukhtina Pol. Sci. USSR Engl. Transl. 7 (1965) S. 859
- (23) A. D. Cross, Introduction to practical infra-red spectroscopy, Butterworths London (1964)
- (24) L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution, D. Steinkopff-Verlag Darmstadt (1966)
- (25) H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Vieweg Braunschweig (1974)
- (26) R. Vieweg, A. Hochtlen, Kunststoff-Handbuch Bd. IV, Hanser-Verlag München. (1966)
- (27) R. Bonart, L. Morbitzer, G. Hentze, J. Macromol. Sci.-Phys. B3 (1969) S. 337
- (28) J. Blackwell, K. H. Gardner, Polymer 20 (1979) S. 13

Lebenslauf:

Ich wurde als erstes Kind der Eheleute L. und E. Eiden in Trier an der Mosel geboren.

Nach dem Abitur 1969 leistete ich meinen Grundwehrdienst bei der Bundeswehr ab. 1970 begann ich das Studium der Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz, das ich mit dem Diplom 1977 abschloß. Meine Dissertation wurde unter der Anleitung von Prof. Dr. E. W. Fischer im Institut für Physikalische Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität durchgeführt.

Danksagung:

Herrn Prof. Dr. E. W. Fischer danke ich für die Überlassung des Themas und für sein stets förderndes Interesse am Gelingen der Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

